QUÍMICA

10a. edición

Whitten | Davis | Peck | Stanley

Química

10a. edición

Química

10a. edición

KENNETH W. WHITTEN
University of Georgia, Athens

RAYMOND E. DAVIS
University of Texas at Austin

M. LARRY PECK
Texas A&M University

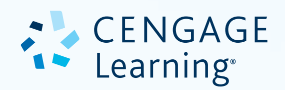
GEORGE G. STANLEY
Louisiana State University

Traducción

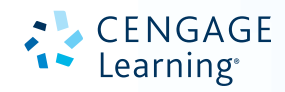
Víctor Hugo Argüelles Ortiz
Carlos Alberto Cruz Martínez
Disraeli Díaz Guinzberg
Francisco Gasteazoro Piñeiro
Lizbeth González Jiménez
Ossiel Francisco López Murillo
Jesús Miguel Torres Flores
Inés Rosario Vanegas Enríquez
Traductores profesionales

Revisión técnica

Dr. en Ciencias Bioquímicas Jesús Miguel Torres Flores
Universidad Nacional Autónoma de México



Australia • Brasil • Japón • Corea • México • Singapur • España • Reino Unido • Estados Unidos



***Química*, 10a. ed.**
Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis,
M. Larry Peck y George G. Stanley

Presidente de Cengage Learning Latinoamérica:
Fernando Valenzuela Migoya

Director Editorial, de Producción y de Plataformas Digitales para Latinoamérica:
Ricardo H. Rodríguez

Editora de Adquisiciones para Latinoamérica:
Claudia C. Garay Castro

Gerente de Manufactura para Latinoamérica:
Raúl D. Zendejas Espejel

Gerente Editorial en Español para Latinoamérica:
Pilar Hernández Santamarina

Gerente de Proyectos Especiales:
Luciana Rabuffetti

Coordinador de Manufactura:
Rafael Pérez González

Editora:
Abril Vega Orozco

Diseño de portada:
Anneli Daniela Torres Arroyo

Imágenes de portada:

©isak55/Shutterstock, ©zhu difeng/Shutterstock, ©Goncharuk Maksim/Shutterstock, ©nednapa/Shutterstock, ©mtr/Shutterstock, ©isak55/Shutterstock, ©science photo/Shutterstock, ©Albert Russ/Shutterstock, ©mtr/Shutterstock

Composición tipográfica:
By Color Soluciones Gráficas

Traducido del libro *Chemistry*, Tenth Edition.
Kenneth W. Whitten, Raymond E. Davis,
M. Larry Peck and George G. Stanley.

Publicado en ingles por Brooks/Cole, una compañía de Cengage Learning ©2014
ISBN: 978-1-133-61066-3

Datos para catalogación bibliográfica:
Whitten, Kenneth W., Raymond E. Davis,
M. Larry Peck y George G. Stanley.
Química, 10a. ed.
ISBN: 978-607-519-958-0

Visite nuestro sitio en:
http://latinoamerica.cengage.com

Impreso en México
1 2 3 4 5 6 7 17 16 15 14

Esta edición de Química *está dedicada como agradecimiento al profesor emérito Kenneth W. Whitten y al profesor Kenneth D. Gailey, quienes con su organización y calidad pedagógicas proporcionaron la dirección para generaciones de estudiantes y sentaron las bases para las ya varias y acertadas ediciones de este libro.*

RED, MLP y GGS

Contenido breve

Contenido detallado

4 Estructura de los átomos 115

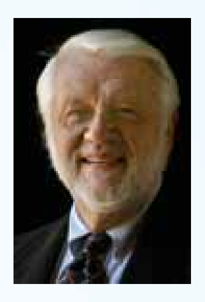
5 Periodicidad química 173

6 Algunos tipos de reacciones químicas 207

7 Enlace químico 249

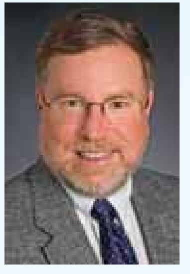
Acerca de los autores

Ken Whitten es profesor emérito de la Universidad de Georgia. Recibió el título de licenciatura en el Colegio Berry, el de Maestría en Ciencias en la Universidad de Mississippi y el de Doctorado en la Universidad de Illinois. Enseñó en Tulane, la Universidad del Suroeste de Louisiana, el Colegio Femenino del Estado de Mississippi y en la Universidad de Alabama antes de unirse a la facultad UGA como Profesor Asistente y Coordinador de Química General en 1967. Siguió siendo Coordinador de Química General durante toda su carrera hasta que se retiró en 1998. Entre los numerosos premios que recibió están el de Profesor de Química del Año G. E. Philbrook, Profesor Honorífico Destacado del Año, Profesor Sobresaliente del Año en el Colegio Franklin, Premio a la Enseñanza General Sandy Beaver y Miembro de Exprofesores de Enseñanza. En 1998 se estableció un premio en honor del Dr. Whitten para reconocer su brillante trayectoria académica en el Departamento de Química de UGA.



Ray Davis es Profesor Distinguido de Enseñanza Universitaria de la Universidad de Texas, Austin. Recibió su título de Licenciatura en Ciencias en la Universidad de Kansas en 1960 y de Doctorado en la Universidad de Yale en 1965; fue Científico Investigador del Cáncer en el Instituto Roswell Park Memorial de 1964 a 1966. Ha recibido muchas condecoraciones, entre ellas el Premio en Enseñanza de la Química Jean Holloway en 1996 y (cinco veces) el Premio de Profesor Sobresaliente otorgado por sociedades honoríficas de novatos universitarios. Fue miembro fundador de la Academia Universitaria de Profesores Distinguidos en 1995. Sus amigos y exalumnos crearon la Beca Raymond E. Davis en Química y Bioquímica en su honor.

Larry Peck es Profesor Emérito de la Universidad A&M de Texas. Recibió su título de Licenciatura en el Colegio Albertson de Idaho y el de Doctorado en la Universidad del Estado de Montana en 1971. Ganó el premio Catalizador (un premio nacional por la excelencia en la Enseñanza de la Química) otorgado por la Asociación de Fabricantes de Productos Químicos en el año 2000, el Premio a la Enseñanza de parte de la sociedad de exalumnos de la Universidad A&M de Texas en 2002 y el premio de la División por Servicio Sobresaliente en la Educación Química a la División en 2007. Hasta su retiro en 2006, el Dr. Peck enseñó ciencia de manera activa en todos los niveles educativos y dirigió talleres diseñados a mejorar la enseñanza de los programas de ciencias físicas, ahora conocidos en Texas como “Física y Química integradas”. El material de apoyo desarrollado en estos talleres está siendo utilizado como modelo para otros talleres de entrenamiento a profesores patrocinados por el estado. Sus colegas, amigos y exalumnos crearon la Beca en Química M. Larry Peck.



George Stanley, Profesor Cyril & Tutta Vetter Alumni de la Universidad de Louisiana, recibió el título de licenciatura en la Universidad de Rochester en 1975 y el de Doctorado en la Universidad A&M de Texas en 1979. Tiene mucha experiencia en química inorgánica y catalítica. George ha recibido muchos premios y homenajes tanto nacionales como locales, incluyendo los Premios de Creatividad Especial NSF en 1994 y 2003, el de Excelencia Universitaria LSU en Premio a la Enseñanza en 1995, el Premio de Enseñanza del Colegio de Ciencias Básicas LSU y el Premio Baton Rouge-ACS Charles E. Coates en 1999, y la Membresía de la Sociedad Americana de Química en 2011. El Dr. Stanley fue Director de la Conferencia de Investigación Gordon en Química Inorgánica en 2005 y organizador de los Talleres de Química Inorgánica NSF de 1996 a 1999. Debido a su compromiso por mucho tiempo en los programas de servicio-aprendizaje en LSU, se le nombró Miembro del Servicio de Aprendizaje TIAA-CREF 2005-2006.

Para el profesor

Química y *Química con suplemento de análisis cualitativo**, décima edición, fueron escritos para el curso introductorio de química que llevan los estudiantes de química, biología, geología, física, ingeniería y materias afines. Aunque los antecedentes de la preparatoria en ciencias pueden ser de utilidad, no se presupone el conocimiento específico de temas de química. Este libro tiene presentaciones independientes de los fundamentos de química. El objetivo es transmitir a los estudiantes la dinámica y los aspectos cambiantes de la química en el mundo moderno.

En este libro se ofrecen los medios para que los estudiantes puedan llegar a comprender los conceptos fundamentales de la química; la capacidad de los estudiantes para resolver problemas se basa en esta comprensión. En esta revisión, nuestra meta es dar a los estudiantes las mejores herramientas para aprender química; para lograrlo, se incorporan y amplían aspectos que destacan la comprensión de conceptos y se dan lineamientos para abordar de mejor manera el aprendizaje de la química.

Novedades

Química, 10a. edición, Resumen de cambios

Esta nueva edición de *Química* incorpora un mayor énfasis en el razonamiento molecular, ejercicios para solucionar problemas alto grado de dificultad, un amplio rango de ejemplos y aplicaciones de la vida real, y recursos tecnológicos innovadores. Con este enfoque del texto en el razonamiento molecular, sus estudiantes aprenderán a pensar a un nivel molecular y hacer conexiones entre la estructura molecular y las propiedades macroscópicas. Esta décima edición ha sido revisada y ahora incluye una reorganización de los capítulos de química descriptiva para mejorar el flujo de los temas, un nuevo apéndice de habilidades matemáticas básicas, un programa de arte actualizado que explica en detalle lo que sucede en las figuras, y mucho más.

9a. edición	10a. edición	Notas
1. Fundamentos de la química	1. Fundamentos de la química	• NUEVO APÉNDICE DE HABILIDADES MATEMÁTICAS BÁSICAS: Para mejorar el flujo de material introductorio de química en el capítulo 1, el apéndice A muestra una revisión de temas relacionados con habilidades matemáticas básicas, incluyendo notación científica y utilización de figuras importantes, con múltiples ejemplos. Los ejercicios relacionados permanecen en la sección "Mediciones y cálculos" al final del capítulo 1. • La nueva presentación con fotografías al principio de cada capítulo ayuda a los estudiantes a comprender que la química está en todas partes. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Se actualizó "Química aplicada: Nombre de los elementos" • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
2. Fórmulas químicas y composición estequiométrica	2. Fórmulas químicas y composición estequiométrica	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Este capítulo introduce el uso de representaciones visuales —fórmulas químicas y estructurales, modelos de barras y esferas, y modelos compactos— que facilitan la apreciación de las formas y propiedades de las moléculas a lo largo del texto. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Una introducción a los conceptos básicos —por ejemplo, mol, masas atómicas, iones, cargas iónicas, moléculas, fórmulas y composición— ofrece un punto de partida para el estudio de los cálculos en química. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".

* Este material se encuentra disponible solo en inglés.

9a. edición	10a. edición	Notas
3. Ecuaciones químicas y estequiometría de reacción	3. Ecuaciones químicas y estequiometría de reacción	• La nueva fotografía al principio del capítulo muestra la combustión del metano con oxígeno e incluye varias representaciones químicas: modelos (compactos, de barras y esferas), fórmulas químicas (ecuaciones y moléculas) y sistemas de reacción. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Un nuevo ejemplo de balanceo de fórmula estequiométrica explica el concepto de coeficientes fraccionales y las diferentes formas de tratar con ellos. • Se añadieron nuevas etiquetas de proporciones de reacción a los ejemplos para clarificar los conceptos. • Dos nuevas cajas “Analice” ayudan a los estudiantes con el balanceo de reacciones. Otras cajas se editaron para mejorar su utilidad y claridad. • Los conceptos básicos introducidos en el capítulo anterior sientan las bases para entender la estequiometría de reacción y familiarizar al estudiante con la escritura, el balanceo, la interpretación y los cálculos con ecuaciones químicas. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Las habilidades de cálculo aprendidas en capítulos anteriores ayudan al estudiante a trabajar más fácilmente con reacciones, ecuaciones y soluciones químicas. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.
4. Estructura de los átomos	4. Estructura de los átomos	• La nueva fotografía al principio del capítulo enfatiza la relación entre el color y la energía de la luz para comprender la estructura atómica. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. Más del 40% de las figuras en el capítulo fueron revisadas y actualizadas. • La presentación sistemática del desarrollo histórico de la teoría atómica ayuda al estudiante a entender el pensamiento químico y apreciar las ideas centrales de la ciencia. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • La introducción sistemática de la luz, la energía y las partículas subatómicas ayuda a entender las ideas centrales de la teoría atómica y la tabla periódica de los elementos. • “Química aplicada: Análisis de la proporción de isótopos estables” actualizada. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.
5. Periodicidad química	5. Periodicidad química	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Una presentación coordinada de los aspectos básicos de la estructura atómica -con propiedades observadas de los elementos y compuestos- mejora la comprensión de la tabla periódica al relacionarla con los múltiples usos y potencialidades que ésta puede tener. • “Química aplicada: La tabla periódica” y “El descubrimiento del fósforo” actualizadas, combinadas y editadas. • Nuevo texto añadido para explicar las diferencias de tamaño entre Te y Po con respecto a elementos más ligeros en su columna. • Una descripción mejorada de los hidruros y compuestos binarios relacionados con el hidrógeno. • La descripción de los óxidos metálicos fue reorganizada para mejorar la claridad y el flujo de la lectura. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.
6. Algunos tipos de reacciones químicas	6. Algunos tipos de reacciones químicas	• INTRODUCCIÓN MEJORADA A LAS SOLUCIONES ACUOSAS: La sección 6.1 fue completamente reorganizada para mejorar la introducción descriptiva de los aspectos generales de las soluciones acuosas, incluyendo ionización y disociación, ácidos, bases y directrices de solubilidad. Estas ideas básicas son elaboradas en la clasificación de reacciones como recordatorio del capítulo 6 y sirven como fundamento de las siguientes descripciones de las propiedades físicas y químicas de las soluciones a lo largo del libro de texto. • La nueva fotografía al principio del capítulo muestra las reacciones de precipitación de $AgNO_3$ y yoduro de potasio. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Un esquema de etiquetado por colores ácido-base revisado, paralelo al esquema de potencial de carga electrostático de las superficies de las moléculas, mejora la consistencia a lo largo del texto (rojo para acumulaciones de cargas negativas en bases, azul para cargas catiónicas en H+) • Sistema de etiquetas de numero de oxidación revisado para que el estudiante las correlacione más fácilmente con las fórmulas químicas. • Presentación de tablas actualizada para ácidos, bases y otros químicos industriales. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • “Química aplicada: Reacciones de desplazamiento problemáticas” actualizada • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.
7. Enlace químico	7. Enlace químico	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Varias ediciones para clarificar la discusión sobre los conceptos de los enlaces, específicamente en la elaboración de estructuras de puntos de Lewis. • Distinción verbal y visual consistente entre enlace iónico (*transferencia* de electrones) y enlace covalente (*compartir* electrones) para hacer más comprensible el tema a los estudiantes. • Las nuevas secciones de “Sugerencia para resolver problemas” ayudan a los estudiantes a utilizar estrategias versátiles y efectivas para la escritura y la comprensión de fórmulas de Lewis y la distribución electrónica en moléculas covalentes y iones. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.

9a. edición	10a. edición	Notas
8. Estructura molecular y teorías del enlace covalente	8. Estructura molecular y teorías del enlace covalente	• Se añadió una sección que incluye tablas y un resumen de la influencia de los pares solitarios de átomos centrales en la geometría molecular, mejorando así el entendimiento del estudiante en este concepto clave. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.
9. Orbitales moleculares en el enlace químico	9. Orbitales moleculares en el enlace químico	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información.
10. Reacciones en solución acuosa I: ácidos, bases y sales	10. Reacciones en solución acuosa I: ácidos, bases y sales	• Una nueva fotografía al inicio del capítulo muestra la química de una tableta de Alka-Seltzer al entrar en contacto con el agua. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
11. Reacciones en solución acuosa II: cálculos	11. Reacciones en solución acuosa II: cálculos	• La nueva fotografía al inicio del capítulo ejemplifica el uso de permanganato de potasio morado como un indicador interno. • Nuevas notas al margen y cajas "Analice" para clarificar los conceptos mas difíciles a los estudiantes. • Nuevos símbolos de estados de oxidación y varias ediciones al texto para clarificar el balanceo de las ecuaciones rédox a los estudiantes • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.
12. Gases y teoría cinético-molecular	12. Gases y teoría cinético-molecular	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra la baja densidad de los gases al incrementarse la temperatura mediante globos de aire caliente. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Química aplicada: Efecto invernadero y cambio climático" actualizada para ayudar a los estudiantes a comprender el conocimiento científico actual con respecto a estos importantes problemas ambientales. • Las características de "Sugerencia para resolver problemas" y "Analice" han sido mejoradas para ayudar a los estudiantes a desarrollar y analizar el uso de unidades propias de cálculos en las leyes de los gases. • La inclusión de las funciones de distribución de Maxwell-Boltzmann ayuda a los estudiantes a apreciar y usar este importante concepto en el comportamiento molecular de los gases. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
13. Líquidos y sólidos	13. Líquidos y sólidos	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra la microscopia de fuerza intefacial y cómo el agua moja la superficie de los metales • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Las nuevas superficies electrostáticas de carga potencial ayudan a los estudiantes a visualizar y entender mejor las diferencias entre moléculas polares y no polares. • La descripción consistente de las fuerzas intermoleculares y las atracciones en sustancias, junto con una presentación visual impactante, ayuda a los estudiantes a comprender las propiedades físicas y la transición de las fases condensadas de la materia. • Revisión completa a la figura 13.13 sobre la presión de vapor, los puntos de ebullición y la polaridad, incluyendo imágenes moleculares ECP. Ediciones sustanciales en la figura, en el texto de la figura y en el texto de la sección. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • "Química aplicada: Semiconductores" actualizada • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
14. Soluciones	14. Soluciones	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra cómo se esparce sal soluble para controlar el hielo en los caminos nevados. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Varios ejemplos se actualizaron con cálculos corregidos, haciéndolos más claros para los estudiantes. • Los conceptos y habilidades desarrollados en capítulos previos son aplicados de manera consistente para mejorar la comprensión de los estudiantes acerca de las soluciones y sus propiedades. • Algunos conceptos básicos de capítulos anteriores, como energías intermoleculares y atracción, ayudan a los estudiantes a desarrollar su conocimiento y hacer cálculos respecto de las propiedades coligativas. • Nuevas imágenes moleculares EPC refuerzan conceptos clave en temas como polaridad y fuerzas atractivas intermoleculares. • La importancia de los coloides en biología y en la vida diaria es enfatizada a lo largo del capítulo con nuevas fotografías que muestran el efecto Tyndall más claramente. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • "Química aplicada: Purificación del agua y hemodiálisis" y "¿Por qué el vino tinto va bien con las carnes rojas?" actualizadas • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".

9a. edición	10a. edición	Notas
15. Termodinámica química	15. Termodinámica química	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra a los generadores eólicos como fuente de energía eléctrica amigable con el ambiente. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. La centralidad de conceptos como la energía y el cambio químico es explorada a fondo. • El concepto clave de entropía como una apreciación de la dispersión de la materia y la energía se desarrolla cuidadosamente para ofrecer una fundamentación de ideas posteriores, como los cambios de calor que acompañan a los cambios físicos y químicos, la predicción de reacciones y la estabilidad en el enlace químico. A lo largo de este capítulo, muchos términos fundamentales son rigurosamente definidos, descritos y ejemplificados para su uso en otros estudios de química. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.
16. Cinetica química	16. Cinetica química	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra una reacción exotérmica impactante utilizando el ejemplo de un edificio quemándose. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Algunos principios químicos presentados en capítulos anteriores se utilizan para definir las velocidades de las reacciones químicas, describir aproximaciones básicas a ciertos cálculos y controlar las velocidades de reacción. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Se distingue entre las expresiones de la ley de velocidad y la ley de velocidad integrada para ayudar al estudiante a comprender el análisis y el control de las velocidades de reacción química. • Algunas consideraciones moleculares y de enlazamiento presentadas en capítulos anteriores permiten al estudiante entender los mecanismos de reacción y su influencia en las expresiones de la ley de velocidad. • La interpretación de la distribución energética de Maxwell-Boltzmann, introducida en el capítulo 12, mejora la comprensión del significado de la temperatura y la catálisis en el control de la velocidad de reacción. • “Química aplicada: Ozono” actualizada • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.
17. Equilibrio químico	17. Equilibrio químico	• La nueva fotografía al inicio del capítulo explica el equilibrio químico. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • El ejemplo 17.5 se amplió para explicar mejor los conceptos y las respuestas. • Los conceptos presentados en este y en los dos capítulos siguientes ofrecen a los estudiantes un panorama general de algunas cuestiones centrales en química: ¿Por qué y en qué dirección procede la reacción, qué tan rápido procede y qué tan lejos procede? El uso de las constantes de equilibrio resume estas interpretaciones críticas. • Algunos conceptos importantes de capítulos anteriores se retoman para ayudar al estudiante a utilizar el principio de LeChatelier - prediciendo y calculando los efectos de la dirección y el alcance de la reacción cuando se modifican la temperatura, la presión, las concentraciones y otras condiciones. • Se realizaron ediciones menores y se incluyeron nuevas notas al margen para clarificar conceptos clave introducidos en este capítulo • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.
18. Equilibrio iónicos I: ácidos y bases	18. Equilibrios iónicos I: ácidos y bases	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Algunos principios del equilibrio químico presentados con anterioridad se retoman en los siguientes tres capítulos para organizar el tratamiento del equilibrio en soluciones acuosas que contienen solutos iónicos fuertes y débiles, además de sus mezclas –ácidos, bases y sales. • “Química aplicada: Neutralizar los ácidos con sales inofensivas” actualizado • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”
19. Equilibrios iónicos II: amortiguadores y curvas de calibración	19. Equilibrio iónicos II: amortiguadores y curvas de calibración	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • “Química aplicada: La versatilidad de los carbonatos” actualizada. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección “Más allá del libro” ahora incluye preguntas de ensayo de “Química aplicada”.
20. Equilibrio iónicos III: principio del producto de solubilidad	20. Equilibrio iónicos III: principio del producto de solubilidad	• La nueva presentación al inicio del capítulo muestra la formación de minerales en cuevas. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados.

9a. edición	10a. edición	Notas
21. Electroquímica	21. Electroquímica	• La nueva presentación al inicio del capítulo muestra las características electroquímicas del sistema de paneles solares de la base aérea "Nellis Air Force". • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Más del 30% del trabajo artístico fue revisado para demostrar en forma más clara los conceptos que están siendo enseñados. • Las ideas centrales de los capítulos anteriores ayudan al estudiante a comprender las funciones importantes de las celdas electroquímicas: *a*) celdas electroquímicas en las que la energía eléctrica externa provoca de cualquier manera que ocurran reacciones químicas externas no espontáneas y *b*) celdas voltaicas en donde las reacciones espontáneas producen energía. • Se utilizan algunas técnicas explicadas con anterioridad para que los estudiantes aprendan a balancear reacciones químicas en celdas electroquímicas. • El conocimiento de los procesos de oxidación y reducción de los capítulos anteriores ayuda a los estudiantes a reconocer mejor estos procesos en celdas electroquímicas. • Se enseña a los estudiantes a utilizar potenciales de electrodo estándar para predecir el voltaje de la celda y la espontaneidad en la celda voltaica. • Las habilidades enseñadas en capítulos anteriores se utilizan para valorar los efectos del cambio de concentraciones en las celdas electroquímicas. • Las ideas fundamentales de los potenciales de electrodo de energía libre y el equilibrio químico son comparadas cuidadosamente para demostrar las correlaciones de estos conceptos químicos claves. • Los conceptos anteriores arrojan luz sobre algunas celdas prácticas útiles, como las baterías, las celdas secas y las celdas de combustible. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • El 20% de los ejercicios al final del capítulo son nuevos o revisados. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
22. Metales I: metalurgia	22. Química nuclear	• La presentación de la química nuclear se basa en la retroalimentación de algunos profesores acerca del orden de los tópicos más comunes enseñados en sus programas. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Nueva "Química aplicada: La exposición doméstica al radón y su relación con el cáncer pulmonar" y "Química aplicada: Manejo de desechos nucleares" actualizada. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
23. Metales II: propiedades y reacciones	23. Química orgánica I: fórmulas, nomenclatura y propiedades	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • La sección 23.1 fue reescrita y reorganizada para describir con mayor claridad los diferentes tipos de isómeros • El nuevo arte de los sistemas poliaromáticos muestra las estructuras de doble enlace y los anillos aromáticos no coincidentes. • Cajas de "Química aplicada" actualizadas: "Petróleo", "Nanotecnología", "Desarrollo de solventes más amigables con el ambiente", "La química de los pigmentos de los artistas" y "Mantequilla, margarina y grasas *trans*". • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
24. Algunos no metales y metaloides	24. Química orgánica II: formas, reacciones seleccionadas y biopolímeros	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • La nueva sección acerca de los isómeros ópticos incluye figuras sobre la polarización de la luz y la polarimetría. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
25. Compuestos de coordinación	25. Compuestos de coordinación	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
26. Química nuclear	26. Metales I: metalurgia	• La nueva fotografía al inicio del capítulo muestra los 21 minerales presentes en una mena. La presentación incluye un diagrama detallado de los nombres de los minerales mostrados en la fotografía. • Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
27. Química orgánica I: fórmulas, nomenclatura y propiedades	27. Metales II: propiedades y reacciones	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • Cajas "Química aplicada: Elementos traza y vida" y "El metal más valioso del mundo" actualizadas; nueva caja "Química aplicada: Nuestra relación de odio y amor con el mercurio". • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".
28. Química orgánica II: formas, reacciones seleccionadas y biopolímeros	28. Algunos no metales y metaloides	• Un programa rediseñado de arte y fotografía captura la emoción de la química e incluye información complementaria en etiquetas que mejoran la comprensión de conceptos clave. • Los nuevos diseños de tablas organizan la información importante en un formato accesible y fácil de leer, lo que hace más eficiente la tarea de reunir y analizar información. • "Química aplicada: Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico" actualizada • La sección "Más allá del libro" ahora incluye preguntas de ensayo de "Química aplicada".

Características significativas de la décima edición

Estructura atómica, periodicidad y reacciones químicas

Se logró un mayor énfasis en la estructura atómica como fundamento de la química al mover el capítulo sobre estructura atómica hacia el inicio del libro, al capítulo 4. Ese capítulo incluye una breve introducción a la tabla periódica. El concepto clave de periodicidad química se desarrolla con más detalle en el capítulo 5. Los profesores que deseen utilizar un enfoque de "los átomos primero" pueden comenzar con los capítulos 4 y 5 de manera sencilla, para luego estudiar los conceptos de estequiometría en los capítulos 2 y 3. Dado que mucha de la química involucra reacciones químicas, se introdujeron reacciones químicas de modo simple y sistemático en el capítulo 6 del libro. Este orden nos permite construir sólidamente las ideas de la estructura atómica y la periodicidad química a partir de los dos capítulos anteriores.

Capítulos reorganizados

Los capítulos que hablan sobre química descriptiva se movieron al final del libro, ya que en muchos programas de química no se enseña este material. Nosotros consideramos que es importante que los alumnos conserven el libro de texto como material de referencia. Los capítulos sobre química nuclear y los dos capítulos sobre química orgánica ahora siguen al capítulo 21, que se enfoca en electroquímica. Con base en nuestras discusiones con otros profesores de muchos programas académicos, nos dimos cuenta de que estos temas se enseñan más comúnmente después de la electroquímica.

Gráficos mejorados

El programa de gráficos altamente detallado se mejoró aún más para la décima edición. Ahora incluye nuevos modelos moleculares generados por medio de software de punta que apoyan el tema de razonamiento molecular. Muchos modelos (tanto de barras y esferas como compactos) se han dibujado para representar de manera más exacta el mundo molecular y así lograr que los estudiantes tengan una mejor comprensión conceptual. Se incluyen nuevos gráficos de potenciales de carga electrostática (PCE). Los gráficos PCE, que ilustran la distribución de carga dentro de las moléculas, ayudan a los estudiantes a visualizar los efectos de la distribución de cargas sobre las propiedades moleculares y las interacciones intermoleculares. Para enfatizar la comprensión conceptual, la mayoría de los gráficos PCE muestran un modelo de esferas y barras sobrepuesto. El gráfico PCE suele incluir una escala de color para facilitar su interpretación.

Otras características importantes

- Como en ediciones previas, se revisó el texto completo y se editó la narrativa para incrementar la claridad del mismo.
- Los ejercicios "Más allá del libro" al final de los capítulos dirigen a los estudiantes a fuentes externas al libro de texto, como sitios web, para adquirir la información necesaria para resolver estos problemas.
- Se incluyó un *Índice de ecuaciones* que resulta muy útil, ya que incluye listas importantes y ecuaciones utilizadas comúnmente a lo largo del curso.
- Los **"Ejercicios conceptuales"** en el conjunto de problemas al final del capítulo enfatizan la comprensión conceptual en lugar de los cálculos.
- Las notas al margen **"Analice"** alertan a los estudiantes sobre errores comunes y enfatizan la manera de reconocerlos y evitarlos. Estas notas, asociadas tanto con la narrativa como con los ejemplos, advierten a los estudiantes sobre posibles errores conceptuales alrededor de un tema o procedimiento y enfatizan puntos que los estudiantes suelen pasar por alto.

- Al principio de cada capítulo se presenta el **contenido del capítulo** y una lista de **objetivos**. Esto permite que los estudiantes tengan un panorama general antes de leerlo y les ayuda a saber lo que pueden esperar del capítulo. Los objetivos pertinentes sobre el tema de razonamiento molecular se denotan con el ícono pequeño de razonamiento molecular.
- Las **Notas al margen** se utilizan para resaltar hechos históricos, ofrecer información adicional, hacer un mayor énfasis en algunos puntos importantes, relacionar información con las ideas desarrolladas con anterioridad y señalar la relevancia de las discusiones.
- Los **Términos clave** se enfatizan en negritas o en itálicas dentro del texto y se definen al final de cada capítulo, lo que refuerza la terminología y los conceptos.
- Muchas **figuras** se volvieron a dibujar para mejorar su apariencia y claridad, y se añadieron nuevas fotografías para ilustrar puntos importantes y proporcionar un mayor interés visual.
- Las **"Sugerencias para resolver problemas"** se encuentran casi en cada capítulo. Estos recuadros proporcionan datos importantes que guían a los estudiantes a través de las áreas de conocimiento más complejas. Basados en la experiencia de los autores y siendo sensibles a las dificultades con las que se encuentran los estudiantes, estos consejos funcionan a la par de la sección "Analice".
- Las cajas de **"Química aplicada"** son una característica que ha demostrado ser exitosa en ediciones pasadas y que se conserva en esta edición, actualizada cuando es necesario.
- Las secciones **"Algo más"** profundizan en temas selectos para estudiantes mejor preparados; sin embargo, se pueden omitir sin que ocurra una pérdida de continuidad.
- **Cada ejemplo tiene un título** que le permite a los estudiantes ver claramente el concepto o habilidad que se explica en el ejemplo. Esto también es útil para repasar antes de un examen. Cada ejemplo también contiene una estrategia que explica la lógica que se utiliza para resolver el problema. Una nota al final de la mayoría de los ejemplos, "Ahora debe resolver los ejercicios *X*", motiva a los estudiantes a practicar los ejercicios apropiados que se encuentran al final del capítulo y asocia los ejemplos ilustrativos con los ejercicios relacionados, reforzando así los conceptos.
- Los **ejercicios** al final de cada capítulo han sido revisados cuidadosamente. Casi una cuarta parte de los problemas son nuevos o fueron modificados. Todos los ejercicios fueron revisados para probar su exactitud. La categoría "Construyendo su conocimiento" en los ejercicios al final del capítulo le pide a los estudiantes que apliquen el conocimiento que aprendieron en capítulos anteriores. Estas preguntas ayudan a que los estudiantes retengan la información previamente aprendida y les muestran que la química es una ciencia integral.
- Un **Glosario** se incluye en el índice para que los estudiantes puedan buscar un término en la parte final del libro, así como en la sección de "Términos clave" al final del capítulo.

También se siguen implementando muchas ideas y filosofías de la enseñanza desarrolladas en las nueve ediciones previas de este texto:

Tenemos en mente que la química es una ciencia experimental, por lo que se ha enfatizado el importante papel de la teoría en la ciencia. Hemos presentado muchos de los experimentos clásicos seguidos de interpretaciones y explicaciones de estas piedras angulares en el desarrollo del pensamiento científico.

Hemos definido cada nuevo término de la manera más exacta posible y se ha ilustrado su significado tan pronto como ha sido práctico. Se empieza cada capítulo a un nivel fundamental y se prosigue gradualmente hasta alcanzar un nivel razonable de sofisticación. Se han ofrecido numerosos ejemplos ilustrativos a lo largo del texto, los cuales se asocian con los ejercicios al final del capítulo. Los primeros ejemplos de cada sección son bastante simples; los últimos son mucho más complejos. El método del factor unitario se ha enfatizado cuando se considera adecuado.

Creemos que los conceptos centrales del cambio químico se entienden mejor en la siguiente secuencia: termodinámica química (*¿Se favorece la reacción directa o inversa?*), cinética química (*¿Cuán rápido procede la reacción?*) y, por último, equilibrio químico (*¿Cuánto avanza la reacción?*). Nuestra presentación de los capítulos 15 a 17 refleja esta creencia.

Se ha hecho un mayor uso del color para facilitar la lectura del texto y comprender su organización. Una descripción detallada de nuestro uso pedagógico del color empieza en la

página xxviii en la sección "Para el estudiante". El uso pedagógico de colores hace el texto más claro, más exacto y más fácil de entender.

Utilizamos una mezcla del SI y de las unidades de medida tradicionales, pues en muchos de los planes de las carreras no se emplea por completo el SI. Son típicos en los campos del cuidado de la salud, de las ciencias biológicas, de la agricultura y de los textiles. En casi todos los cálculos de energía hemos utilizado el joule en lugar de la caloría. Hemos destacado el empleo de los logaritmos naturales en problemas y relaciones matemáticas, salvo donde la práctica común conserva el uso de los logaritmos base 10, como en cálculos de pH y en la ecuación de Nernst.

Organización

Hay 28 capítulos en *Química* y ocho más en *Un suplemento de análisis cualitativo**. Para destacar y reforzar el aspecto de razonamiento molecular del texto, presentamos los átomos y las moléculas en el capítulo 1. Aquí estudiamos la teoría atómica de Dalton, las partículas fundamentales del átomo y los modelos básicos de las moléculas.

Presentamos la estequiometría (capítulos 2 y 3) antes de la estructura atómica y enlace (capítulos 4-9) para poder establecer un programa de laboratorio tan pronto como sea posible. Estos capítulos son virtualmente independientes para dar flexibilidad a quienes desean estudiar estructura y enlace antes que estequiometría. Pero los profesores que quieren usar el enfoque de "los átomos primero" pueden empezar fácilmente en los capítulos 4 y 5 y luego volver a los conceptos de estequiometría en los capítulos 2 y 3.

Debido a que gran parte de la química implica reacciones químicas, en el texto (capítulo 6) presentamos reacciones en forma simplificada y sistemática. Este acomodo nos permite construir sólidamente las ideas de la estructura atómica y de periodicidad química a partir de los dos capítulos anteriores. Nuestra presentación sistemática y simplificada sobre reacciones químicas en el capítulo 6 está basada en las ideas de estructura atómica (capítulo 4) y de periodicidad química (capítulo 5). Aquí se incluye una introducción lógica y ordenada de las ecuaciones expresadas en unidades formulares, iónica total y iónica neta a fin de utilizar esta información en todo lo que resta del libro. En este capítulo se hacen explícitas las reglas de solubilidad para que los estudiantes puedan utilizarlas en la escritura de ecuaciones químicas en su trabajo de laboratorio. Por último, la nomenclatura de compuestos inorgánicos da a los estudiantes una primera introducción a la nomenclatura sistemática.

Muchos estudiantes tienen problemas en sistematizar y utilizar información, de modo que hacemos nuestro mejor esfuerzo para ayudarlos. En muchos puntos del texto resumimos los resultados de las discusiones recientes o ejemplos ilustrativos en forma tabular para ayudar a los estudiantes a tener una visión más completa. Las ideas básicas de periodicidad química se introducen desde el principio (capítulos 4 y 5) y se utilizan en todo el texto. La clasificación simplificada de ácidos y bases que aparece en el capítulo 6 se amplía en el capítulo 10, luego de los antecedentes adecuados sobre estructura y enlace. En todo el texto se mencionan la clasificación de ácidos y bases y las reglas de solubilidad para destacar la importancia de la sistematización y uso de información previa. En el capítulo 11 se estudia la estequiometría en solución de ácidos y bases y reacciones rédox, haciendo énfasis en el método molar.

Luego de incursionar en gases y teoría cinético-molecular (capítulo 12), líquidos y sólidos (capítulo 13) y soluciones (capítulo 14), los estudiantes cuentan con antecedentes para realizar una amplia variedad de experimentos de laboratorio. En estos capítulos también se da una presentación a fondo de las bases moleculares del comportamiento físico de la materia.

Los capítulos sobre termodinámica química (capítulo 15) y cinética química (capítulo 16) son muy amplios. El estudio de la entropía se actualizó para incluir los conceptos de dispersión de energía y dispersión de materia (desorden). Se estudia con claridad la distinción entre el papel del cambio normal de energía libre de Gibbs y el de este cambio en otras condiciones para predecir la espontaneidad de las reacciones. El capítulo 15 se estructuró para que las primeras nueve secciones, que cubren termoquímica y energías de enlace, pudieran presentarse con antelación en el curso. En el capítulo 16 se hace énfasis de principio a fin en las bases experimentales de la cinética.

* Este material se encuentra disponible solo en inglés.

En estos capítulos se sientan las bases para abordar, en el capítulo 17, una introducción firme al equilibrio químico. A este capítulo le siguen tres más sobre equilibrios en solución acuosa. Los capítulos sobre electroquímica (capítulo 21) y química nuclear completan el tronco común del libro.

Los capítulos 23 y 24 están dedicados a la química orgánica. En el capítulo 23 se presentan los tipos de compuestos orgánicos, su estructura y nomenclatura (con énfasis en los grupos funcionales principales) y algunos tipos fundamentales de reacciones orgánicas. En el capítulo 24 se ve isomería y geometría de moléculas orgánicas y una introducción a los biopolímeros.

Los últimos cuatro capítulos cubren los compuestos de coordinación (capítulo 25), la química y los usos de los metales (capítulos 26 y 27), y la química, propiedades y reacciones de los no metales y metaloides (capítulo 28). A lo largo de estos capítulos hemos tenido el cuidado de incluir las aplicaciones adecuadas de los principios que se desarrollaron en la primera parte del libro de texto.

Ocho capítulos adicionales se incluyen en *Un suplemento de análisis cualitativo**. En el capítulo 29 se tabulan las propiedades de los metales de los grupos catiónicos, se discuten sus propiedades, se enlistan las fuentes de los elementos, se describen sus metalurgias y se presentan algunos usos de cada metal.

El capítulo 30 es una introducción detallada de los procedimientos de laboratorio utilizados en el análisis cualitativo semimicro.

Los capítulos 31 a 35 cubren el análisis de los grupos de cationes. (Los cationes que crean problemas serios al momento de desecharlos ya no se incluyen en los capítulos de análisis cualitativo. El mercurio, la plata, el plomo y la mayoría de los cationes de cromo se removieron.) Cada capítulo incluye una discusión de los estados de oxidación importantes de los metales, una introducción a los procedimientos analíticos, discusiones profundas sobre la química de cada grupo de cationes. Le siguen procedimientos de laboratorio detallados, explicados a color. Los estudiantes son advertidos de las dificultades y se describen pruebas confirmatorias alternativas y el procedimiento de "limpieza" para aquellos cationes problemáticos. Un conjunto de ejercicios acompaña a cada capítulo.

En el capítulo 32, el grupo 1 tradicional fue reemplazado por el grupo 2A tradicional (menos el plomo). El grupo tradicional 2B (menos el mercurio) constituye la primera parte del capítulo 32; posteriormente, los grupos 1 y 2 (tradicionalmente 2A + 2B, menos el plomo y el mercurio) forman la última parte del capítulo 32. El capítulo 33 incluye todos los elementos usuales del grupo 3. El capítulo 34 cubre el grupo 4 y en el capítulo 35 se discute el grupo 5.

El capítulo 36 contiene una discusión sobre algunos equilibrios iónicos más sofisticados del análisis cualitativo. El material se presenta en un solo capítulo para la conveniencia del profesor.

Una presentación flexible

Nos esforzamos por hacer una presentación lo más flexible posible a fin de que los profesores tuvieran libertad para seleccionar el orden en que enseñan los temas. A continuación se dan unos ejemplos.

1. Al igual que en las ediciones anteriores, delineamos con claridad las partes del capítulo 15 sobre *termodinámica química*, para abordar el tema de termoquímica (15.1 a 15.9) si el profesor quiere tratar este tema después de la estequiometría (capítulos 2 y 3).
2. El capítulo 6, *Algunos tipos de reacciones químicas*, se basa en la tabla periódica y se introducen las reacciones químicas justo después de la estequiometría. Las reacciones se clasifican como reacciones de *a*) oxidación-reducción, *b*) síntesis, *c*) descomposición, *d*) desplazamiento (sustitución simple), *e*) metátesis (dos tipos) y *f*) formación de gases. Si se desea, el material en este capítulo se puede presentar después en cualquier punto del curso.
3. Algunos profesores prefieren estudiar los gases (capítulo 12) luego de la estequiometría (capítulos 2 y 3). El capítulo 12 puede moverse a esa posición.
4. El capítulo 4 (*Estructura de los átomos*), el 5 (*Periodicidad química*) y el 7 (*Enlace químico*) cubren con amplitud estos temas clave. La introducción en este punto sobre energías de enlace y longitudes de enlace sienta las bases para una mejor comprensión del enlace químico.

* Este material se encuentra disponible solo en inglés.

5. Como en ediciones anteriores, *Estructura molecular y teorías de enlace covalente* (capítulo 8) incluye descripciones completas paralelas de RPECV y EV de moléculas sencillas. Este enfoque se ha apreciado con amplitud. Sin embargo, algunos profesores prefieren presentaciones separadas de estas teorías del enlace covalente. El capítulo se organizó con mucho cuidado en subdivisiones numeradas para estos profesores. Al comienzo del capítulo se incluyen sugerencias detalladas.
6. El capítulo 9 (*Orbitales moleculares en el enlace químico*) es un capítulo "huérfano" que puede omitirse o moverse sin perder continuidad.
7. En los capítulos 10 (*Reacciones en solución acuosa I: ácidos, bases y sales*) y 11 (*Reacciones en solución acuosa II: cálculos*) se incluyen discusiones completas de reacciones ácido-base y rédox en solución acuosa y cálculos estequiométricos de reacciones ácido-base y rédox.

Material de apoyo*

Por favor, visite www.cengage.com/chemistry/whitten/chemistry10e para obtener información sobre los recursos para el estudiante y el profesor.

Reconocimientos

Continuamos reconociendo el papel crítico de nuestro amigo de muchos años y editor ya fallecido John Vondeling en el desarrollo y éxito continuo de este libro.

Sin duda, la lista de otras personas que contribuyeron a la evolución de este libro es muy extensa. Primero, deseamos expresar nuestro aprecio a los profesores que tanto contribuyeron a nuestra educación científica: profesores Arnold Gilbert, M. L. Bryant, el fallecido W. N. Pirkle y Alta Sproull, C. N. Jones, S. F. Clark, R. S. Drago (KWW); la fallecida Dorothy Vaughn, los fallecidos David Harker, Calvin Vanderwerf y Ralph N. Adams y los profesores F. S. Rowland, L. A. Tulinsky y William von E. Doering (RED); profesores R. O'Connor, G. L. Baker, W. B. Cook, G. J. Hunt, los fallecidos A. E. Martell y M. Passer (MLP); profesores Richard Eisenberg, F. Albert Cotton, el fallecido John A. Osborn y Dr. Jerry Unruh (GGS).

El personal de Cengage Learning contribuyó de manera incalculable a la evolución de este libro. Como Editora Ejecutiva, Lisa Lockwood proporcionó una fuerte guía y un apoyo indescriptible a los autores a través del muchas veces arduo esquema de desarrollo y producción. Alyssa White, nuestra Editora de Desarrollo, coordinó innumerables detalles de la preparación del manuscrito, la entrega, la calendarización y los comentarios de los revisores; estamos especialmente agradecidos con Teresa Trego por su paciencia y por sus contribuciones muchas veces no vistas, así como por su guía experta a través de las arenas movedizas del proceso editorial electrónico moderno. Su trabajo como Gerente de Contenido de Proyectos en Cengage Learning y su habilidosa mano para tejer los muchos hilos del proceso de producción nos ayudó con el calendario de producción y contribuyó enormemente a la apariencia, consistencia y calidad del libro. Jeremy Glover, nuestro investigador fotográfico, juntó muchas fotografías excelentes con ingenio, persistencia y paciencia. Como gerentes de proyecto para Graphic World, Rhoda Bontrager y Grace Onderlinde manejaron los innumerables detalles del proceso de producción de manera cuidadosa y eficiente, y apreciamos su ojo clínico para el detalle. Graphic World, nuestro proveedor de corrección de estilo, hizo mucho trabajo para refinar nuestra presentación. Como Directora de Gráficos, María Epes coordinó el desarrollo y la ejecución de un diseño de alta calidad y de un trabajo de gráficos que mejorara tanto la apariencia como la sustancia del libro. También agradecemos a Liz Woods, Asistente Editorial, por coordinar la preparación de las copias adicionales, y a Jessica Wang, Asistente Editorial, que manejó un millar de otros detalles, los cuales desconocíamos felizmente. El trabajo de gráficos experto de Greg Gambino, de 2064 Design, es un enriquecimiento maravilloso para esta edición. Su destacada habilidad para convertir nuestros bocetos en dos dimensiones a bellas imágenes tridimensionales nunca dejó de impresionarnos. Finalmente, la Editora de Medios Sénior, Lisa Weber, proporcionó su experiencia editorial y contribuyó grandemente al admirable desarrollo e implementación de los medios didácticos que le dan soporte a esta edición.

* Este material se encuentra disponible solo en inglés.

Agradecemos de manera especial a David Shinn, de la Academia Marina Mercantil, NY, por su cuidadosa revisión de la exactitud del texto y los ejercicios al final del capítulo.

Los ejercicios al final del capítulo se mejoraron considerablemente gracias a la revisión y las numerosas sugerencias de Wendy Keeney-Kennicutt (Universidad A&M de Texas) y Vickie Williamson (Universidad A&M de Texas).

Por último, queremos agradecer a nuestros familiares, Betty, Andy y Kathryn Whitten; Sharon y Brian Davis; Angela Wampler y Laura Kane; Sandy Peck, Molly Levine y Marci Culp; Sally Hunter, Bruce Tandy (y familia), George (Sr.), Jennifer, Ted y Erik Stanley; quienes nos han apoyado y brindado su comprensión, estímulo y ayuda moral durante los años que hemos trabajado en este proyecto. Su comprensión, motivación y apoyo moral nos han mantenido en el camino.

Revisores de la décima edición

Las siguientes personas realizaron una revisión previa de la décima edición, y sus comentarios valiosos y objetivos han ayudado en el desarrollo de esta edición:

Alan Colen, Kansas City Kansas Community College
George Kaminski, Worcester Polytechnic Institute
Elbert Malone, South Carolina State University
Arnulfo Mar, UT-Brownsville
Mark Ott, Jackson Community College
John Paparelli, San Antonio College
Mary Leigh Poole, Holmes Community College
Edward Vickner, Gloucester Community College
Kazushige Yokoyama, SUN Geneseo College

Revisores de las primeras nueve ediciones:

Edwin Abbott, Montana State University; Ed Acheson, Millikin University; David R. Adams, North Shore Community College; Carolyn Albrecht; Steven Albrecht, Ball State University; Dolores Aquino, San Jacinto College Central; Ale Arrington, South Dakota School of Mines; George Atkinson, Syracuse University; Charles Atwood, University of Georgia; Jerry Atwood, University of Alabama; William G. Bailey, Broward Community College; Major Charles Bass, United States Military Academy; Shuhsien Wang Batamo, Houston Community College; J. M. Bellama, University of Maryland; Fereshteh Billiot, Texas A&M University at Corpus Christi; Carl B. Bishop, Clemson University; Muriel B. Bishop, Clemson University; James R. Blanton, The Citadel; George Bodner, Purdue University; Simon Bott, University of Houston; Fitzgerald B. Bramwell, University of Kentucky; Joseph Branch, Central Alabama Community College; Greg Brewer, The Citadel; Clark Bricker, University of Kansas; Robert Broman, University of Missouri; William Brown, Beloit College; Robert F. Bryan, University of Virginia; Barbara Burke, California State Polytechnic, Pomona; L. A. Burns, St. Clair County Community College; Julio F. Caballero, San Antonio College; James Carr, University of Nebraska, Lincoln; Elaine Carter, Los Angeles City College; Ann Cartwright, San Jacinto College Central; Thomas Cassen, University of North Carolina; Martin Chin, San Jose State University; Evelyn A. Clarke, Community College of Philadelphia; Kent Clinger, David Lipscomb University; Lawrence Conroy, University of Minnesota; Mark Cracolice, University of Montana; Julian Davies, University of Toledo; William M. Davis, University of Texas at Brownsville; Randall Davy, Liberty University; John DeKorte, Glendale Community College (Arizona); Mark Draganjac, Arkansas State University; George Eastland, Jr., Saginaw Valley State University; Harry Eick, Michigan State University; Mohammed El-Mikki, University of Toledo; Dale Ensor, Tennessee Technological University; Lawrence Epstein, University of Pittsburgh; Sandra Etheridge, Gulf Coast Community College; Darrell Eyman, University of Iowa; Nancy Faulk, Blinn College; Wade A. Freeman, University

of Illinois, Chicago Circle; Mark Freilich, Memphis State University; Travis D. Fridgen, Wilfrid Laurier University; Richard Gaver, San Jose State University; Dr. Lucio Gelmini, Grant MacEwan College; Gary Gray, University of Alabama, Birmingham; Robert Hanrahan, University of Florida; Marilyn Hart, Minnesota State University at Mankato; Alton Hassell, Baylor University; Jack D. Hefley, Blinn CollegeBryan Campus; Henry Heikkinen, University of Maryland; Forrest C. Hentz, North Carolina State University; R. K. Hill, University of Georgia; Donna S. Hobbs, Augusta State University; Bruce Hoffman, Lewis and Clark College; Larry Houck, Memphis State University; Arthur Hufnagel, Erie Community College, North Campus; Wilbert Hutton, Iowa State University; Albert Jache, Marquette University; William Jensen, South Dakota State University; M. D. Joeston, Vanderbilt University; Stephen W. John, Lane Community College; Milton Johnston, University of South Florida; Andrew Jorgensen, University of Toledo; Margaret Kastner, Bucknell University; Wendy Keeney-Kennicutt, Texas A&M University; Philip Kinsey, University of Evansville; Leslie N. Kinsland, University of Southwestern Louisiana; Donald Kleinfelter, University of Memphis; Marlene Kolz; Bob Kowerski, College of San Mateo; Larry Krannich, University of Alabama, Birmingham; Peter Krieger, Palm Beach Community College; Charles Kriley, Grove City College; Charles Kriley, Purdue University, Calumet; James Krueger, Oregon State University; Norman Kulevsky, University of North Dakota; Robert Lamb, Ohio Northern University; Alfred Lee, City College of San Francisco; Patricia Lee, Bakersfield College; William Litchman, University of New Mexico; Ramon Lopez de la Vega, Florida International University; Joyce Maddox, Tennessee State University; Gilbert J. Mains, Oklahoma State University; Olivier Marcq, American University; Ronald Marks, Indiana University of Pennsylvania; William Masterton, University of Connecticut; Toni McCall, Angelina College; William E. McMullen, Texas A&M University; Rosalyn Meadows, Wallace State Community College; Clinton Medbery, The Citadel; Joyce Miller, San Jacinto College; Richard Mitchell, Arkansas State University; Stephanie Morris, Pellissippi State Technical Community College; Kathleen Murphy, Daemen College; Stephanie Myers, Augusta State University; Kathy Nabona, Austin Community College Northridge; Joyce Neiburger, Purdue University; Deborah Nycz, Broward Community College; Barbara O'Brien, Texas A&M University; Brent Olive, University of North Alabama; Christopher Ott, Assumption College; Stephen J. Paddison, University of Alabama at Huntsville; James L. Pauley, Pittsburgh State University; John Phillips, Purdue University, Calumet; Richard A. Pierce, Jefferson College; William Pietro, University of Wisconsin, Madison; Ronald O. Ragsdale, University of Utah; Randal Remmel; Gary F. Riley, St. Louis College of Pharmacy; Shashi Rishi, Greenville Technical College; Don Roach, Miami Dade Community College; Eugene Rochow, Harvard University; Jimmy R. Rogers, University of Texas at Arlington; Roland R. Roskos, University of Wisconsin, La Crosse; John Ruff, University of Georgia; George Schenk, Wayne State University; James M. Schlegal, Rutgers University, Newark; Mary Jane Schultz, Tufts University; William Scroggins, El Camino College; Curtis Sears, Georgia State University; Diane Sedney, George Washington University; Mahesh Sharma, Columbus College; Alka Shukla, Houston Community College; Shyam S. Shukla, Lamar University; Cheryl Snyder, Schoolcraft College; C. H. Stammer, University of Georgia; Yi-Noo Tang, Texas A&M University; John Thompson, Lane Community College; Margaret Tierney, Prince George's Community College; Henry Tracy, University of Southern Maine; Janice Turner, Augusta College; Cyriacus Chris Uzomba, Austin Community CollegeRio Grande; James Valentini, University of California, Irvine; Douglas Vaughan; Victor Viola, Indiana University; W. H. Waggoner, University of Georgia; Mona Wahby, Macomb Community College; Thomas R. Webb, Auburn University; Susan Weiner, West Valley College; Donald Williams, Hope College; Vickie Williamson, Texas A&M University; David Winters, Tidewater Community College; Wendy S. Wolbach, Illinois Wesleyan University; Kevin L. Wolf, Texas A&M University; Marie Wolff, Joliet Junior College; James Wood, Palm Beach Community College; Robert Zellmer, Ohio State University; y Steve Zumdahl, University of Illinois.

Kenneth W. Whitten | M. Larry Peck

Raymond E. Davis | George G. Stanley

Para el estudiante

Hemos escrito este libro para ayudarle a estudiar química. La química es una ciencia fundamental, que algunos consideran la ciencia central. Conforme usted y sus compañeros vayan avanzando en sus carreras, encontrarán que el vocabulario e ideas de este libro les serán de utilidad en muchos más lugares y formas que las que imaginan ahora. Comenzamos con el vocabulario e ideas básicas. A continuación vamos introduciendo ideas cada vez más complicadas que son necesarias y útiles en las ciencias físicas y biológicas, y también en ciencias aplicadas como medicina, odontología, ingeniería, agricultura y economía doméstica.

Hemos elaborado los primeros capítulos para ser lo más independientes posible. El profesor puede presentar el material en el orden que considere más adecuado. Algunos profesores cubrirán los capítulos en secuencias distintas o bien omitirán por completo algunos de ellos; el texto se escribió para poder hacer esto. Al principio de cada sección tratamos de dar las bases experimentales de las ideas que vamos desarrollando. Por bases experimentales queremos dar a entender las observaciones y experimentos realizados sobre los fenómenos más importantes para el desarrollo de conceptos. A continuación presentamos una explicación de las observaciones experimentales.

La química es una ciencia experimental. Conocemos lo que conocemos porque hemos observado que se apega a la realidad. Se han deducido teorías para explicar las observaciones experimentales (hechos). Las teorías exitosas explican por completo y con exactitud las observaciones. Más importante, nos permiten predecir los resultados experimentales aun sin haberlos realizado. Por lo tanto, siempre debemos recordar el hecho de que los experimentos y la teoría van de la mano. Su relación es lo que nos sirve para entender y explicar los fenómenos de la naturaleza.

"¿Cuál es la mejor forma de estudiar química?" es una pregunta que nuestros estudiantes suelen plantear. En tanto no haya una respuesta sencilla a esta pregunta, las sugerencias siguientes podrán ser de utilidad. Sus profesores pueden hacerles más sugerencias. A este libro lo acompaña una gran variedad de materiales suplementarios. Todo está diseñado para ayudarle a estudiar química. Su profesor puede sugerirle que utilice algunos de ellos.

Los estudiantes suelen subestimar la importancia del acto de escribir como una herramienta de aprendizaje. Siempre que lea, no sólo trate de encontrar lo más sobresaliente del texto; también tome notas. Siempre que resuelva problemas o conteste preguntas, escriba su propia explicación de por qué va a realizar cada paso o cuál fue su razonamiento para llegar a la respuesta. De esta manera, desarrollará el arte de enseñarse a sí mismo, la meta *real* de la educación. Reserve un espacio de su cuaderno de notas para resolver problemas o contestar preguntas. El solo hecho de escribir le obliga a concentrarse más en lo que está haciendo y, por lo tanto, aprenderá más. Esto es cierto aun si no revisa lo que escribió antes. Desde luego, estas notas le servirán para preparar sus exámenes.

Siempre debe leer el material que le asignen antes de verlo en clase. Esto le ayuda a identificar ideas conforme su profesor las someta a discusión. Tome buenas notas en clase. En la primera oportunidad, de preferencia el mismo día, vuelva a escribirlas para corregirlas y complementarlas. Trate de resolver, sin ver la respuesta en sus apuntes, los ejercicios ilustrativos que su profesor resolvió en clase. Si tiene que ver la respuesta, trabaje en una sola línea (una etapa por vez) y luego trate de imaginar la siguiente. Lea de nuevo el material asignado y tome notas e intégrelas a las que tomó en clase. La lectura por segunda vez le resultará más informativa.

Revise todos los términos clave del final de capítulo y asegúrese de haber entendido su significado. Resuelva los ejemplos ilustrativos del libro, pero no vea las respuestas. Si es necesario que vea la respuesta, revise una línea a la vez e imagine el paso siguiente. Las respuestas de los ejemplos ilustrativos aparecen sobre un fondo azul. Al final de casi todos los ejemplos le sugerimos que conteste las preguntas relacionadas de los ejercicios de final de capítulo. Debe resolver estos ejercicios conforme los encuentre. Asegúrese de haber leído las “Sugerencias para resolver problemas” y las notas asociadas al margen (“Analice”); esto le evitará cometer errores y lo ayudará a entender mejor las ideas complicadas.

Es una buena oportunidad para estudiar el capítulo adecuado en *Guía de estudio para Química**. Ésta le servirá para tener una noción general del capítulo, establecer metas específicas de estudio y luego verificar y mejorar su dominio del vocabulario básico, conceptos y habilidades. A continuación resuelva los ejercicios de final de capítulo para que compruebe lo que ha avanzado.

En los apéndices se cuenta con mucha información útil. Debe familiarizarse con ellos y su contenido a fin de que pueda usarlos cuando sea necesario. Al final de libro se dan las respuestas de los ejercicios numerados con número par para que pueda evaluar su desempeño.

Internet es una fuente cada vez más importante de muchos tipos de información. Los problemas de la sección “Mas allá del libro” al final de cada capítulo le piden que use Internet para encontrar las respuestas a estas preguntas. Los ejercicios conceptuales desarrollan su habilidad para aplicar su conocimiento en situaciones relevantes.

Le recomendamos ampliamente la *Guía de estudio para Química**, el *Manual de soluciones para el estudiante** y la *Guía de lectura**, todos los cuales se escribieron para apoyar este texto.

La *Guía de estudio para Química** de Raymond E. Davis y James Petrich proporciona una revisión de cada capítulo y enfatiza los hilos de continuidad que corren a lo largo de la química. Enlista las metas de estudio, le dice qué ideas son más importantes y por qué son importantes, y proporciona muchas referencias directas e inversas. Adicionalmente, la *Guía de estudio** contiene muchas preguntas simples y moderadamente difíciles que prueban su entendimiento de los conceptos y habilidades básicas y también le permiten medir su progreso. Estas preguntas cortas proporcionan una práctica excelente para preparar exámenes. Se proporcionan las respuestas para todas las preguntas, y muchas incluyen explicaciones o referencias hacia secciones apropiadas en el texto.

El *Manual de soluciones para el estudiante** de Wendy Keeney-Kennicutt contiene soluciones detalladas para las respuestas de todos los ejercicios impares al final de los capítulos. También tiene muchas referencias útiles a secciones adecuadas y ejemplos ilustrativos en el texto.

La *Guía de lectura** de Charles Atwood le ayuda a organizar el material en el texto y sirve como un suplemento útil para el salón de clases con el fin de que pueda poner más atención a la lectura.

Gráficos moleculares

En esta edición se destaca enormemente el concepto de razonamiento molecular. El razonamiento químico se ilustra con gráficos moleculares amplios y nuevos, gran parte generada en computadora. Algunos ejemplos de la forma en que se emplea los gráficos moleculares en esta edición son:

1. Estructuras o reacciones. Los gráficos moleculares se utilizan para dar una visión a nivel molecular de un concepto que se está estudiando, como en la interpretación siguiente de una ecuación química balanceada.

* Este material se encuentra disponible solo en inglés y se vende por separado; pueden visitar la liga www.cengage.com/chemistry/whitten/chemistry10e para mayor referencia.

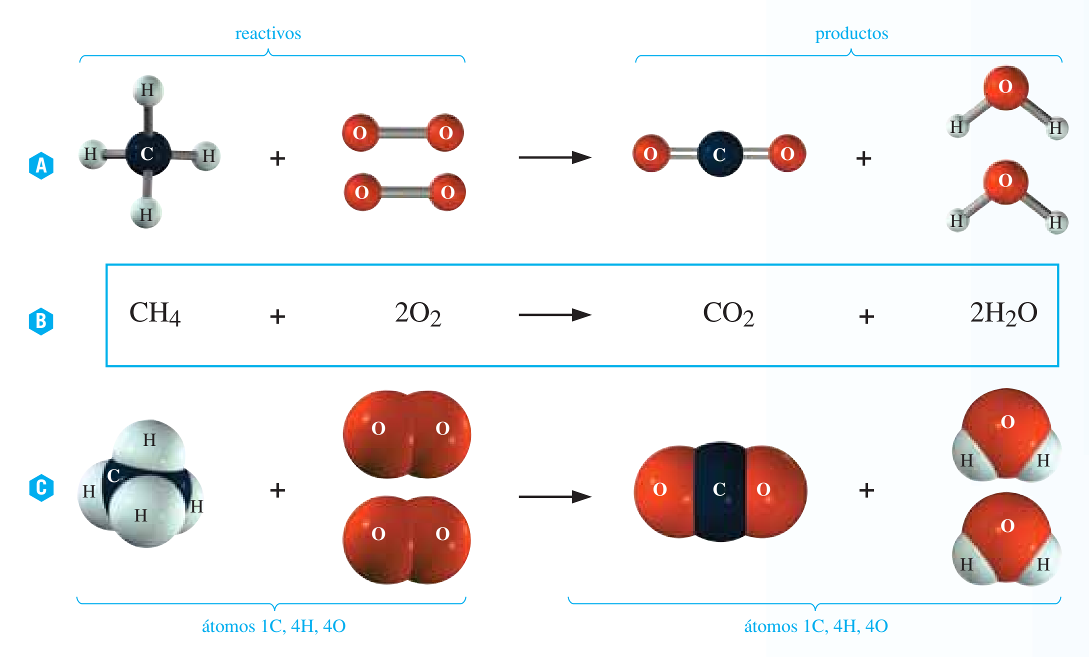
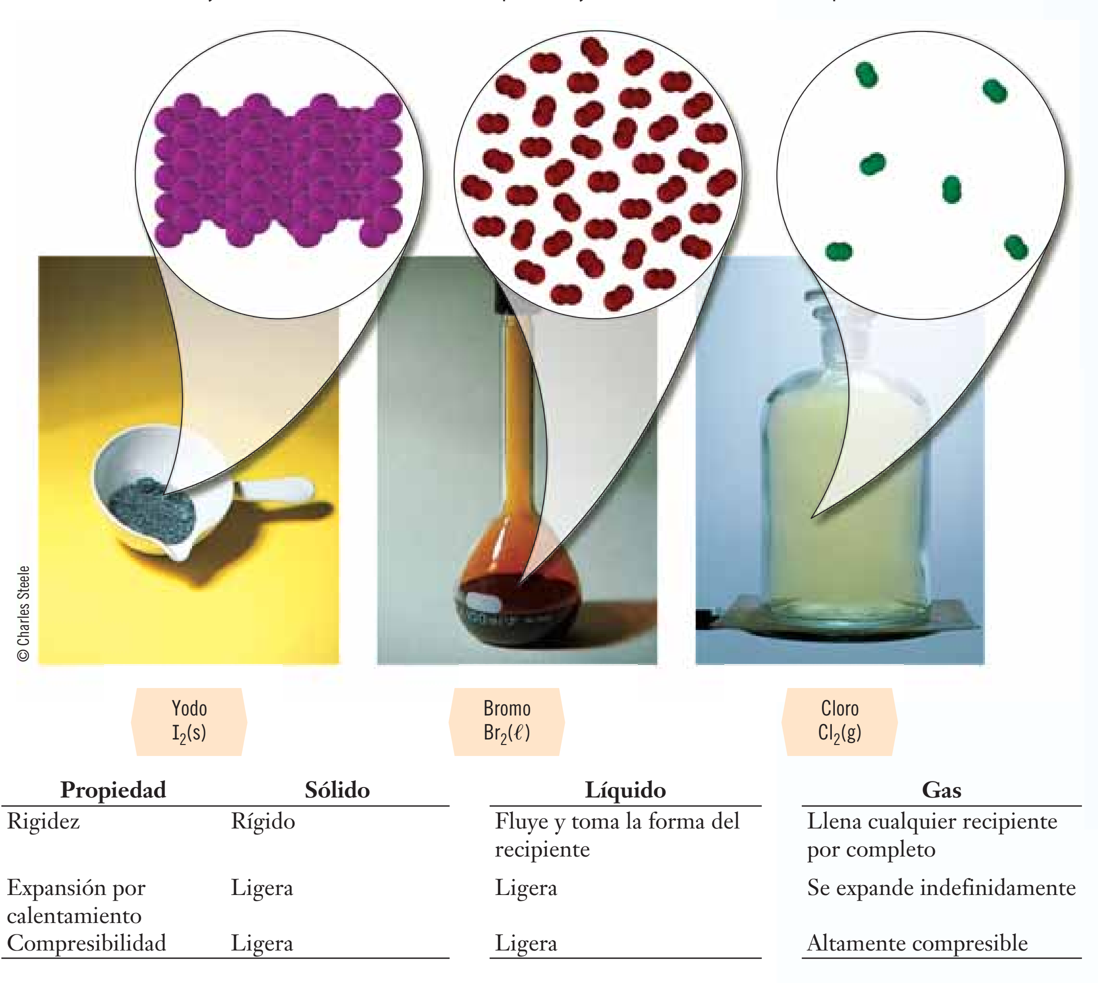


Figura 3.1 Tres representaciones de la reacción de metano con oxígeno para dar dióxido de carbono y agua. En cada representación se rompen enlaces químicos y se forman otros nuevos. En la parte *a*) se ilustra la reacción con modelos de barras y esferas, en *b*) se usan fórmulas químicas y en *c*) se usan modelos compactos.

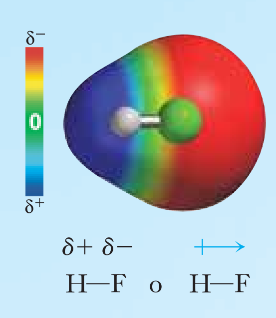


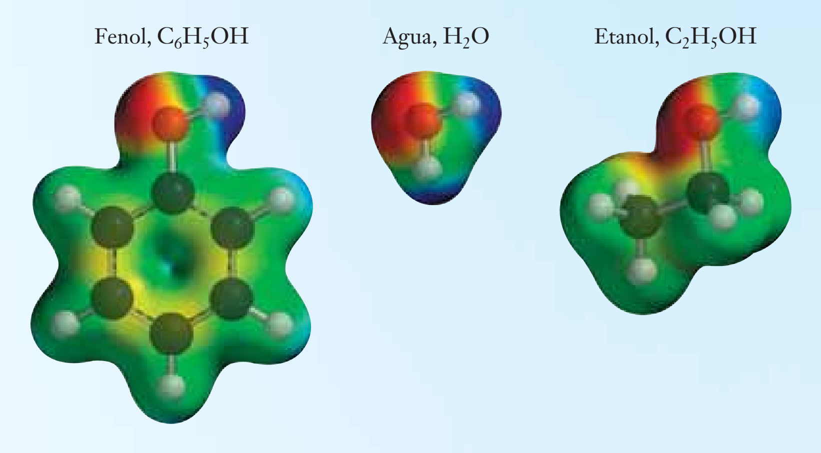
Propiedad	Sólido	Líquido	Gas
Rigidez	Rígido	Fluye y toma la forma del recipiente	Llena cualquier recipiente por completo
Expansión por calentamiento	Ligera	Ligera	Se expande indefinidamente
Compresibilidad	Ligera	Ligera	Altamente compresible

Figura 1.7 Comparación de algunas propiedades físicas de los tres estados de la materia. Yodo (*izquierda*), un elemento sólido. Bromo (*centro*), un elemento líquido. Cloro (*derecha*), un elemento gaseoso.

2. Gráfico macro-micro. El gráfico molecular presentado junto con una foto de una muestra o experimento pone en claro el comportamiento molecular.
3. **Figuras del potencial de carga electrostático (PCE)** que ilustran la densidad de carga en moléculas. La distribución de carga en las moléculas se ilustra con figuras PCE en colores. Éstas le permiten imaginar sus efectos sobre las propiedades moleculares e interacciones intermoleculares. Estas escalas de color que ahora se incluyen le recuerdan que estos diagramas van del rojo (más negativo) al verde (neutro) y al azul (más positivo).

   Muchas de estas imágenes PCE se han actualizado con modelos moleculares incrustados de barras y esferas a fin de indicar con más claridad dónde residen las diversas cargas. En la figura siguiente se comparan etanol, agua y fenol, y las superficies PCE muestran la polaridad creciente del enlace O—H, lo cual corresponde a la acidez creciente de estos compuestos.





Claves de los códigos de color

Además de fotografías a todo color y gráficos, hemos utilizado el color para ayudarle a identificar y organizar ideas, técnicas y conceptos importantes a medida que estudie en este libro.

1. Las ideas importantes, las relaciones matemáticas y los resúmenes se presentan sobre fondos de color canela del ancho del texto.

> No hay cambio observable de la cantidad de materia durante una reacción química o cambio físico.

2. Las respuestas a los ejemplos se muestran sobre fondos de color azul claro. Las etapas intermedias (lógica, guías y demás) se muestran sobre fondos de color canela.

Ejemplo 1.9 Conversiones inglesas-métricas

Exprese 1.0 galón en mililitros.

Estrategia

Preguntamos _?_ mL = 1.0 gal y multiplicamos por los factores pertinentes

galones → cuartos → litros → mililitros

Solución

$$\underline{?}\ \text{mL} = 1.0\ \text{gal} \times \frac{4\ \text{cuartos}}{1\ \text{gal}} \times \frac{1\ \text{L}}{1.06\ \text{cuartos}} \times \frac{1000\ \text{mL}}{1\ \text{L}} = 3.8 \times 10^3\ \text{mL}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 40.

Tabla 6.5 Enlace, solubilidad, características electrolíticas y forma predominante de solutos en contacto con el agua

	Ácidos		Bases			Sales	
	Ácidos fuertes	*Ácidos débiles*	*Bases fuertes*	*Bases insolubles*	*Bases débiles*	*Sales solubles*	*Sales insolubles*
Ejemplos	HCl HNO_3	CH_3COOH HF	NaOH $Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$	NH_3 CH_3NH_2	KCl, $NaNO_3$, NH_4Br	$BaSO_4$, AgCl, $Ca_3(PO_4)_2$
Compuesto puro, ¿iónico o molecular?	Molecular	Molecular	Iónico	Iónico	Molecular	Iónico	Iónico
¿Soluble o insoluble en agua?	Soluble*	Soluble*	Soluble	Insoluble	Soluble†	Soluble	Insoluble
≈ ¿100% ionizado o disociado en solución acuosa diluida?	Sí	No	Sí	Nota al pie de tabla‡	No	Sí§	Nota al pie de tabla‡
Escrito en la ecuación iónica como	Iones separados	Moléculas	Iones separados	Fórmula completa	Moléculas	Iones separados	Fórmula completa

*Casi todos los ácidos inorgánicos y los ácidos orgánicos (—COOH) de masa molecular baja son solubles en agua.
†Las aminas de masa molecular baja son solubles en agua.
‡En las soluciones acuosas saturadas, las *muy bajas concentraciones* de hidróxidos metálicos "insolubles" y las sales insolubles están casi completamente disociadas.
§Existen pocas excepciones. Sólo muy pocas sales solubles son compuestos moleculares (y no iónicos).

3. Las propiedades ácidas y básicas se contrastan utilizando rosa y azul, respectivamente. Estos colores se basan en el potencial de carga electrostático de las superficies donde la carga negativa se indica en rojo y la carga positiva se indica en azul. La especie acídica más común es H^+ y catiónica, mientras que las bases tienen pares no enlazados que tienen carga parcial negativa. Las sales o soluciones neutras se indican en violeta pálido
4. En reacciones de oxidación-reducción y electroquímica se usan rojo y azul.
   a. Los números de oxidación se escriben dentro de círculos rojos para no confundirlos con cargas iónicas. La oxidación se indica en azul y la reducción en rojo.

$$\overset{+1}{2[Ag^+(ac)} + \overset{+5\,-2}{NO_3^-}(ac)] + \overset{0}{Cu}(s) \longrightarrow [\overset{+2}{Cu^{2+}}(ac) + 2\overset{+5\,-2}{NO_3^-}(ac)] + 2\overset{0}{Ag}(s)$$

$Cu \xrightarrow{+2} Cu^{2+}$; $Ag^+ \xrightarrow{-1} Ag$

Los iones nitrato, NO_3^-, son iones espectadores. Se cancelan en ambos miembros de la ecuación para obtener la ecuación iónica neta:

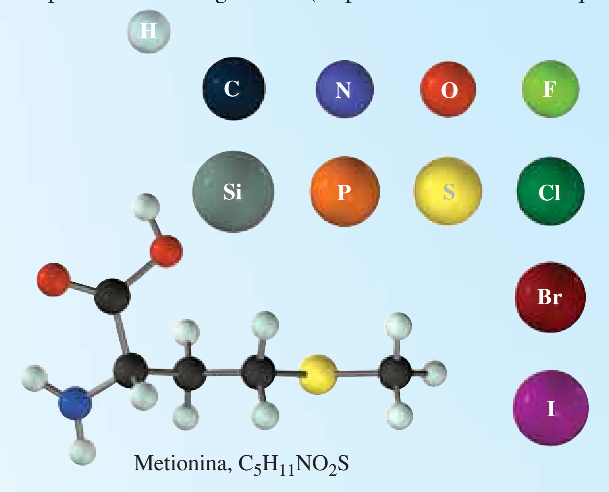
$$2\overset{+1}{Ag^+}(ac) + \overset{0}{Cu}(s) \longrightarrow \overset{+2}{Cu^{2+}}(ac) + 2\overset{0}{Ag}(s)$$

Esta es una ecuación rédox. El número de oxidación de la plata disminuye de +1 a cero; el ion plata se reduce y es el agente oxidante. El número de oxidación del cobre aumenta de cero a +2; el cobre se oxida y es el agente reductor.

   b. En electroquímica (capítulo 21), aprendemos que la oxidación ocurre en el ánodo; en concordancia con los colores que acabamos de describir, utilizamos azul para indicar el ánodo y su semirreacción. En forma semejante, la reducción tiene lugar en el *cátodo*; de modo que utilizamos rojo para identificar el cátodo y su semirreacción.

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^- \quad \text{(oxidación, semirreacción anódica)}$$
$$2[Na^+ + e^- \longrightarrow Na(\ell)] \quad \text{(reducción, semirreacción catódica)}$$
$$\underbrace{2Na^+ + 2Cl^-}_{2NaCl(\ell)} \longrightarrow 2Na(\ell) + Cl_2(g) \quad \text{(reacción global de la celda)}$$

5. En los modelos moleculares de barras y esferas y compactos se utiliza un esquema de color consistente en los tipos de átomos siguientes (en paralelo con el uso en química orgánica).



6. Los orbitales atómicos se muestran en azul (o azul y púrpura cuando deseamos destacar diferencias de fase). Los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes se muestran en púrpura y rojo, respectivamente.

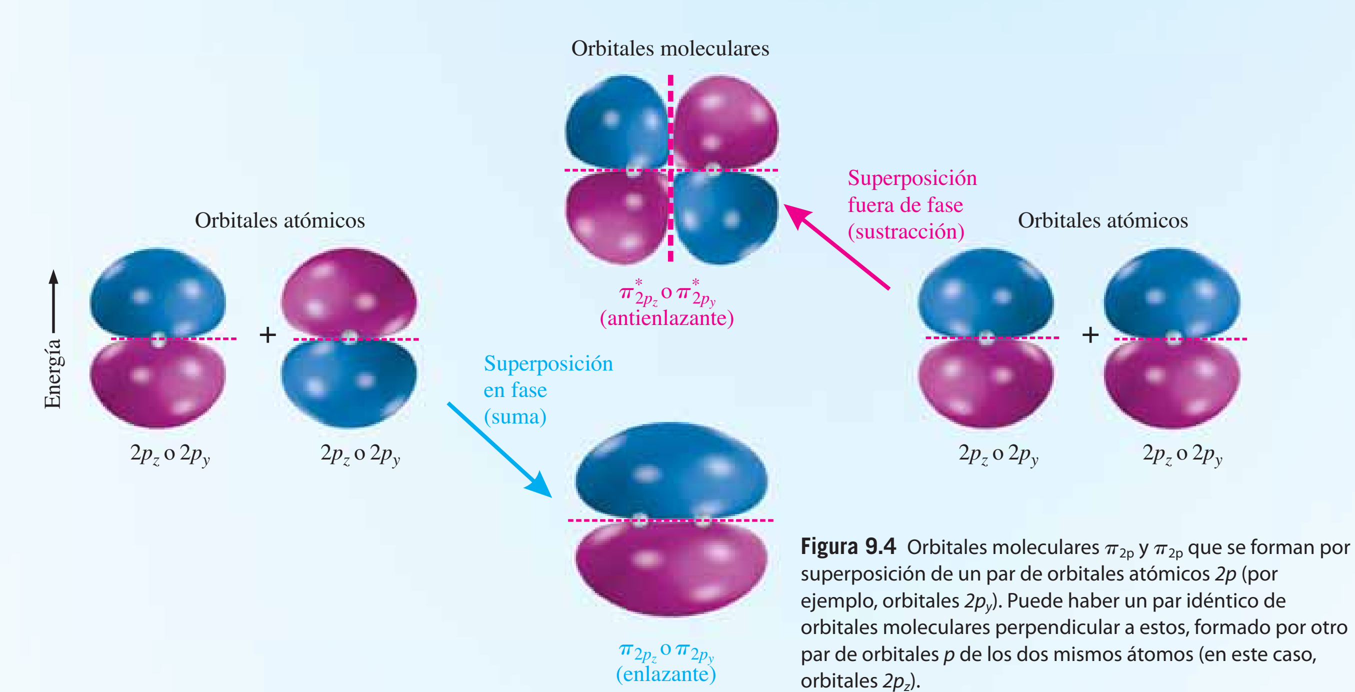
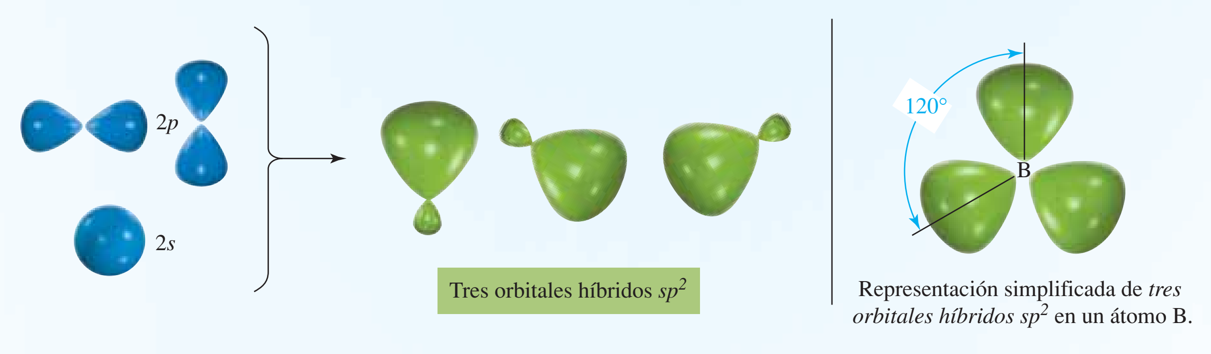
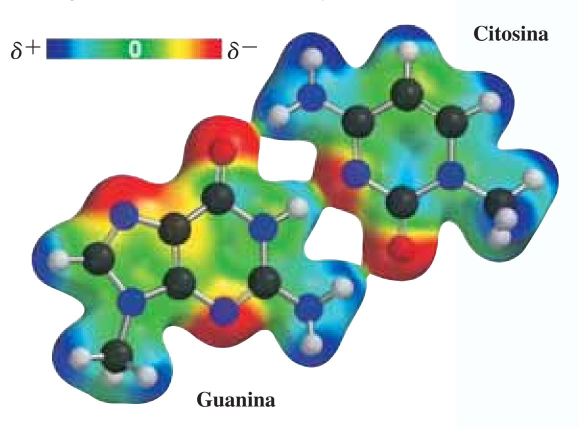


Figura 9.4 Orbitales moleculares π_{2p} y π_{2p} que se forman por superposición de un par de orbitales atómicos *2p* (por ejemplo, orbitales *2p*$_y$). Puede haber un par idéntico de orbitales moleculares perpendicular a estos, formado por otro par de orbitales *p* de los dos mismos átomos (en este caso, orbitales *2p*$_z$).

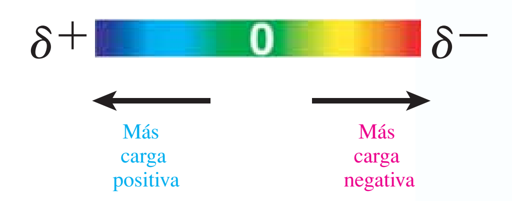
7. Los esquemas de hibridación y los orbitales híbridos se destacan en verde.



8. Las representaciones de potencial de carga electrostático (PCE) destacan la distribución de carga en una molécula. En estos dibujos, la carga se muestra en una escala de color que va del rojo (más negativa) al verde (neutra) y al azul (más positiva).



Enlace de hidrógeno entre dos pares de bases de ADN



9. Las tablas periódicas con colores codificados destacan la clasificación de los elementos como metales (azul), no metales (amarillo) y metaloides (verde). Estudie con cuidado la tabla periódica que aparece al final del libro a fin de que identifique este esquema de colores.

Fundamentos de la química

© oliveromg/Shutterstock.com

¡La química está en todas partes! Desde la combustión de la madera a las fibras sintéticas que componen gran parte de nuestra ropa. La parrilla de acero está hecha de una aleación de hierro y carbono (y si es de acero inoxidable, tiene mezclados otros metales como cromo y níquel). Las plantas en el fondo de la figura utilizan una reacción fotoquímica notable para convertir el CO_2 y el agua en carbohidratos complejos. Nuestros cuerpos están llenos de compuestos inorgánicos y bioorgánicos, como el hueso y las proteínas, y dentro de ellos ocurren un millar de reacciones químicas que son necesarias para mantenernos vivos. Los materiales de construcción se fabrican a partir de fuentes naturales y recicladas. El aluminio tiene muchos usos, los cuales se basan en su baja densidad y en su resistencia a la corrosión. El calor del fuego puede cocinar la comida, así como provocar lesiones en la piel. Las nubes consisten en pequeñas gotas de agua que se forman por condensación del vapor de agua.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Emplear el vocabulario básico de materia y energía
- Identificar los modelos de algunos átomos y moléculas
- Distinguir entre las propiedades físicas y las químicas, y entre los cambios físicos y los químicos
- Identificar diversas formas de la materia: mezclas homogéneas u heterogéneas, sustancias, compuestos y elementos, así como su representación molecular
- Aplicar el concepto de cifras significativas
- Utilizar las unidades adecuadas para describir los resultados de las mediciones
- Emplear el método del factor unitario para efectuar conversiones de unidades
- Describir las formas de medir la temperatura en diferentes escalas y efectuar conversiones entre ellas
- Realizar los cálculos relativos al cambio de temperatura y al calor perdido o ganado

Los químicos estudian miles de situaciones prácticas. Algunas son:

¿*Cómo* podemos modificar un medicamento a fin de mejorar su efectividad y al mismo tiempo reducir al mínimo sus efectos secundarios indeseados?

¿*Cómo* podemos desarrollar mejores materiales para utilizarlos como órganos sintéticos en cirugías de reemplazo?

¿*Qué* sustancias pueden servir para evitar el rechazo de tejido extraño en trasplantes de órganos?

¿*Qué* mejoras podemos introducir en fertilizantes y plaguicidas para incrementar el rendimiento agrícola? ¿Cómo puede hacerse esto causando el mínimo de daños ambientales?

¿*Cómo* puede lograrse el máximo trabajo de un combustible y generar el mínimo posible de emisiones?

Desde el punto de vista ambiental, ¿*qué* es más peligroso: quemar combustibles fósiles, aumentando así el efecto invernadero y el cambio climático, o utilizar energía nuclear que presenta los problemas de emisión de radiación y tratamiento de desechos?

¿*Cómo* desarrollar materiales adecuados para las industrias de semiconductores y microelectrónica? ¿Podemos diseñar una batería más barata, ligera y potente?

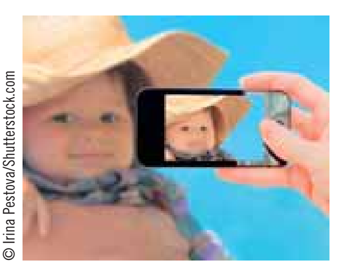
¿*Qué* cambios en los materiales estructurales podrían ayudarnos a fabricar aviones más ligeros y económicos, y al mismo tiempo más resistentes y seguros?

¿*Qué* relación hay entre las sustancias que comemos, bebemos o inhalamos y la posibilidad de desarrollar cáncer? ¿Cómo se pueden desarrollar sustancias que maten a las células cancerosas de manera efectiva y con preferencia sobre las células normales?

¿*Podemos* obtener, en forma económica, agua potable para irrigación y consumo a partir de agua de mar?

¿*Cómo* podemos hacer más lentas las reacciones desfavorables, como la de corrosión de metales, en tanto que aceleremos las favorables, como la del crecimiento de productos alimenticios?

La química casi siempre está en contacto con cada aspecto de nuestra vida, cultura y medio ambiente. Su campo de estudio abarca el aire que respiramos, el alimento que ingerimos, los líquidos que bebemos, la ropa que vestimos, la casa en que vivimos y los servicios de transporte y combustible que utilizamos, así como a nuestros semejantes.



© Irina Pestova/Shutterstock.com

Para generar un ser humano se necesita una cantidad enorme de reacciones químicas.

> Química es la ciencia que describe la materia —sus propiedades, los cambios que experimenta y los cambios energéticos que acompañan a esos procesos.

La materia abarca todo lo tangible, desde nuestro cuerpo y los materiales que nos rodean hasta los grandes objetos del universo. Algunos llaman a la química la ciencia central, porque tiene como base las matemáticas y la física, y a su vez da sustento a las ciencias de la vida, como

la biología y la medicina. Para entender los sistemas vivos completamente, primero debemos entender las reacciones químicas y los factores que las controlan y afectan, ya que las sustancias químicas de nuestro organismo afectan profundamente hasta nuestros pensamientos y emociones.

▶ Los iones litio, por ejemplo, son efectivos para tratar algunos tipos de trastornos maniaco-depresivos.

Ninguna persona puede ser experta en todos los aspectos de una ciencia tan amplia como la química, por lo que algunas veces dividimos su estudio arbitrariamente en varias ramas. De todos los elementos, el carbono es el que se enlaza de manera más versátil y se le considera un elemento clave en la formación de muchas sustancias esenciales para la vida. Toda la materia viva posee compuestos de carbono combinados con hidrógeno y también con algunos otros elementos como oxígeno, nitrógeno y azufre. La **química orgánica** tiene como finalidad el estudio de estos compuestos. La **química inorgánica** se dedica al estudio de los demás compuestos, pero también incluye a algunos compuestos de carbono más sencillos, como el monóxido de carbono, dióxido de carbono, carbonatos y bicarbonatos. (Cuando se iniciaba la química, se creía que la materia viva y la inanimada eran por completo diferentes. Ahora se sabe que muchos de los compuestos que se encuentran en la materia viva pueden prepararse a partir de fuentes no vivas o "inorgánicas". Así, los términos "orgánico" e "inorgánico" tienen un significado distinto del que tenían originalmente. La rama de la química que se dedica a la detección o identificación de las sustancias presentes en una muestra (*análisis cualitativo*) o la cantidad presente de cada una de ellas (*análisis cuantitativo*) recibe el nombre de **química analítica**. En la **fisicoquímica** se aplican las teorías matemáticas y los métodos de la física a las propiedades de la materia y al estudio de los procesos químicos y los cambios energéticos que los acompañan. Como su nombre lo indica, la **bioquímica** tiene como finalidad el estudio de los procesos químicos de los organismos vivos. Estas divisiones son arbitrarias y casi todos los estudios químicos abarcan a más de una de estas áreas tradicionales de la química. Los principios que usted aprenderá en un curso de química general son los fundamentos de todas las ramas de la química.

Conocemos bien los sistemas químicos sencillos: se encuentran en esa frontera tan difusa que divide a la física de la química, por lo que generalmente pueden describirse con exactitud mediante ecuaciones matemáticas. No nos va tan bien con sistemas más complejos. Aun donde nuestro conocimiento es bastante profundo, debemos hacer aproximaciones y, con mucha frecuencia, nuestro conocimiento dista de estar completo. Cada año los investigadores aumentan el conocimiento que se tiene sobre la naturaleza de la materia y sus interacciones. Nuestro conocimiento científico se ha descrito como una esfera en expansión que, a medida que crece, se encuentra con una frontera más amplia.

En la búsqueda del conocimiento, debemos hacer preguntas fundamentales como las siguientes:

¿*Cómo* se combinan las sustancias para formar otras sustancias? ¿Cuánta energía implican los cambios que observamos?

¿*Cómo* está constituida la materia hasta en su último detalle? ¿Cómo están relacionados los átomos y las formas en las que se combinan con las propiedades de la materia que podemos medir, como el color, dureza, reactividad química y conductividad eléctrica?

¿*Qué* factores fundamentales influyen en la estabilidad de una sustancia? ¿Cómo podemos hacer para que un cambio deseado (pero energéticamente desfavorable) tenga lugar? ¿Qué factores controlan la rapidez a la que tiene lugar un cambio químico?

En su estudio de la química, usted aprenderá acerca de éstas y muchas otras ideas básicas que los químicos han desarrollado para ayudar a describir y comprender el comportamiento de la materia. Mientras tanto, esperamos que llegue a apreciar el desarrollo de esta ciencia: uno de los logros intelectuales más grandes del esfuerzo humano. También aprenderá a aplicar estos principios fundamentales para resolver problemas reales. Una de sus metas principales en el estudio de la química debe ser el desarrollar una habilidad para pensar de modo crítico y resolver problemas (¡no sólo resolver cálculos numéricos!). En otras palabras, no sólo necesita aprender a manejar números, sino también ideas, palabras y conceptos.

En este primer capítulo, nuestras metas principales son 1) comenzar a tener una idea de lo que es la química, así como las maneras en que los químicos ven y describen el mundo material y 2) adquirir ciertas habilidades útiles y necesarias en la comprensión de la química, su contribución a las ciencias e ingenierías y su rol en nuestra vida diaria.

1.1 Materia y energía

Materia es todo lo que tiene masa y ocupa espacio. **Masa** es una medida de la cantidad de materia de una muestra de cualquier material. Cuanto más masivo es un objeto, tanta más fuerza se necesita para ponerlo en movimiento. Todos los cuerpos se componen de materia. Nuestros sentidos de la vista y el tacto suelen indicarnos que un objeto ocupa espacio; sin embargo, en el caso de los gases incoloros, inodoros e insípidos (como el aire) nuestros sentidos nos pueden fallar.

▶ Podríamos decir que podemos "tocar" el aire cuando sopla en nuestro rostro, pero dependemos de otras pruebas para demostrar que un cuerpo de aire inmóvil satisface nuestra definición de materia.

▶ El término "cinética" proviene de la palabra griega *kinein*, que significa "movimiento". El término "cinema" proviene de la misma palabra griega.

▶ La energía nuclear es un tipo importante de energía potencial.

La **energía** se define como la capacidad para realizar trabajo o transferir calor. Conocemos muchas formas de energía, entre ellas: la mecánica, luminosa, eléctrica y calorífica. Las plantas utilizan la energía luminosa proveniente del sol para crecer, la energía eléctrica nos permite iluminar una habitación con un golpecito al interruptor, y con la energía calorífica cocinamos nuestros alimentos y calentamos nuestros hogares. La energía puede clasificarse en dos tipos principales: energía cinética y energía potencial.

Un cuerpo en movimiento, como una piedra rodando, posee energía debido a su movimiento. Esta energía recibe el nombre de **energía cinética**, la cual representa la capacidad para realizar trabajo de modo directo. Ésta es fácilmente transferida de un objeto a otro. La **energía potencial** es la que posee un objeto debido a su posición, condición o composición. Por ejemplo, el carbón mineral posee energía química, una forma de energía potencial, debido a su composición. En muchas plantas generadoras de electricidad se quema carbón, que produce calor, y que luego se convierte en energía eléctrica. Una roca situada en la cima de una montaña posee energía potencial debido a su altitud y a la presencia de la gravedad, y puede descender rodando por la ladera de la montaña y convertir su energía potencial en energía cinética.

Estudiamos la energía porque todos los procesos químicos vienen acompañados por cambios de energía. Conforme ocurren algunos procesos, la energía se disipa hacia los alrededores, por lo general en forma de energía calorífica. A estos procesos los llamamos **exotérmicos.** Toda reacción de combustión es exotérmica. Sin embargo, algunas reacciones químicas y cambios físicos son **endotérmicos**; esto es, absorben energía de sus alrededores. Un ejemplo de un cambio físico endotérmico es la fusión del hielo.

Ley de la conservación de la materia

Cuando quemamos una muestra de magnesio metálico en oxígeno, el oxígeno se combina con el magnesio (figura 1.1) para formar óxido de magnesio, un polvo blanco. Esta reacción química viene acompañada de un desprendimiento de grandes cantidades de energía calorífica y energía luminosa. Cuando pesamos el producto de la reacción, el óxido de magnesio, encontramos que éste es más pesado que el trozo original de magnesio. El incremento de masa del sólido se debe a la combinación de oxígeno con magnesio para formar óxido de magnesio. Mediante muchos experimentos se ha demostrado que la masa de óxido de magnesio es exactamente igual a la suma de las masas de magnesio y oxígeno que se combinaron al formarlo. Pueden formularse afirmaciones semejantes para todas las reacciones químicas. Estas observaciones se resumen en la **ley de la conservación de la materia.**

> No hay cambio observable en la cantidad de materia durante una reacción química o durante un cambio físico.

© Charles D. Winters

Figura 1.1 El magnesio se quema en oxígeno para formar óxido de magnesio: un sólido blanco. La masa de óxido de magnesio que se forma es igual a la suma de las masas de magnesio y oxígeno que lo formaron.

Este enunciado es un ejemplo de una **ley científica (natural)**: un enunciado general que se basa en el comportamiento observado de la materia del que no se conocen excepciones. Una reacción nuclear, en la que la masa se convierte en energía o, en ocasiones, la energía en materia, *no* es una reacción química.

Ley de la conservación de la energía

En las reacciones químicas exotérmicas, la *energía química* suele convertirse en *energía calorífica*. Algunos procesos exotérmicos involucran otros tipos de cambios energéticos. Por ejemplo, en algunos de estos se libera energía luminosa sin calor, y en otros se produce energía eléctrica sin calor o luz. En las reacciones *endotérmicas*, las energías calorífica, luminosa o eléctrica se convierten en energía química. Aunque las reacciones químicas siempre vienen acompañadas por cambios de energía, algunas transformaciones de la energía no implican cambio químico

alguno. Por ejemplo, la energía calorífica puede convertirse en energías eléctrica o mecánica sin que ocurra ningún cambio químico en forma simultánea.

En muchos experimentos se ha demostrado que toda la energía que interviene en cualquier cambio químico o físico aparece en alguna forma luego del cambio. Estas observaciones se resumen en la **ley de la conservación de la energía**:

> En una reacción química o en un cambio físico, la energía no se crea ni se destruye: sólo puede convertirse de una forma a otra.

▶ La electricidad se genera en plantas hidroeléctricas mediante la conversión de energía mecánica (de agua que fluye) a energía eléctrica.

Ley de la conservación de la materia y de la energía

Con el surgimiento de la era nuclear en la década de 1940, los científicos y, por lo tanto, el mundo, se dieron cuenta de que la materia podía convertirse en energía. En las reacciones nucleares (capítulo 22) la materia se transforma en energía. La relación entre materia y energía está dada por la ahora famosa ecuación de Albert Einstein

$$E = mc^2$$

Esta ecuación nos indica que la cantidad de energía que se desprende cuando la materia se transforma en energía es igual a la masa de materia transformada multiplicada por la velocidad de la luz al cuadrado. Incluso una bomba de hidrógeno convierte sólo una pequeña cantidad de materia a energía. Hasta ahora no hemos observado (a sabiendas) la transformación a gran escala de energía en materia. Sin embargo, ocurre a muy pequeña escala en los aceleradores de partículas ("rompedores de átomos") que se emplean para inducir reacciones nucleares. Ahora que se conoce la equivalencia entre materia y energía, la **ley de la conservación de la materia y de la energía** puede enunciarse en una oración sencilla:

▶ Einstein formuló esta ecuación en 1905 como parte de su teoría de la relatividad. Su validez se demostró en 1939 con la primera reacción nuclear controlada.

> La cantidad combinada de materia y energía del universo es constante.

1.2 Química: una visión molecular de la materia

La inmensa variedad de materia presente en nuestro mundo está formada por las combinaciones de sólo alrededor de 100 sustancias muy básicas llamadas *elementos*. Podemos mencionar que nuestras experiencias cotidianas con la materia tienen lugar a **macroescala**, es decir, tratamos con muestras de materia de un tamaño que podemos ver, tocar y manejar. No obstante, las entidades fundamentales que componen la materia son los átomos y las moléculas, los cuales integran elementos y compuestos. En nuestras interacciones con la materia no tocamos ni observamos estas partículas individuales, en extremo diminutas. Los átomos y las moléculas existen en la **nanoescala**. (El significado general del prefijo "nano" es *excesivamente pequeño*; como veremos después en este capítulo, su significado numérico definido es el de *1 milmillonésimo de*.) La visión química de la naturaleza es que todo en el mundo que nos rodea se compone de átomos combinados en formas muy definidas. La mayoría de las sustancias se compone de pequeñas unidades llamadas *moléculas*. Todas las propiedades y comportamientos de la materia provienen de las propiedades de sus átomos y moléculas y de la manera en que interactúan entre sí. En nuestro estudio de la química siempre trataremos de relacionar nuestras observaciones macroscópicas de la materia con las propiedades y comportamiento a nanoescala de los átomos y moléculas que la componen. Comprender estas relaciones es la verdadera esencia de la química; nos proporciona un medio eficaz para describir el mundo que nos rodea, y la esperanza de ejercer cierto control responsable sobre ella a medida que buscamos respuestas a preguntas como las del inicio de este capítulo.

ANALICE

Un nanómetro, nm, es equivalente a 10 angstroms, Å, unidad usada de manera común para expresar distancias atómicas. Todos los átomos y muchas moléculas pequeñas tienen un tamaño menor que 1 nm y, por lo tanto, se les considera subnano.

En todo el libro estudiaremos a los átomos y moléculas con más detalle. Por ahora, veamos algunas de las maneras básicas en que los químicos representan y piensan en torno a estas partículas importantes.

El filósofo griego Demócrito (470-400 a.C.) sugirió que toda la materia se componía de partículas indivisibles, discretas y muy pequeñas a las que llamó *átomos*. Sus ideas, basadas por completo en especulaciones filosóficas más que en pruebas experimentales, fueron rechazadas por más de 2000 años. A finales del siglo XVIII, los científicos comenzaron a darse cuenta de que

▶ El término "átomo" proviene del griego y significa "indivisible". Sabemos ahora que los átomos pueden dividirse y que están compuestos de partículas subatómicas más pequeñas.

el concepto de átomos daba explicación a muchas observaciones experimentales acerca de la naturaleza de la materia.

A principios del siglo XIX se había aceptado la ley de la conservación de la materia (consulte la sección 1.1) y la ley de las proporciones definidas (consulte la sección 1.6) como descripciones generales del comportamiento de la materia. John Dalton (1766-1844), un profesor inglés, trató de explicar por qué la materia se comportaba en formas sistemáticas como las mencionadas aquí. En 1808 publicó las primeras ideas "modernas" acerca de la existencia y naturaleza de los átomos. La explicación de Dalton resumía y ampliaba los nebulosos conceptos de los primeros filósofos y científicos; aun de mayor importancia fue que sus ideas se basaban en los *resultados experimentales reproducibles* de las mediciones de muchos científicos. Estas ideas constituyen la parte central de la **teoría atómica de Dalton**: uno de los hitos en la historia del pensamiento científico. En síntesis, las ideas de Dalton pueden enunciarse de la manera siguiente:

▶ El radio de un átomo de calcio es de sólo 0.000 000 019 7 cm, y su masa es de 0.000 000 000 000 000 000 000 066 6 g. En breve, en este capítulo aprenderemos una mejor forma de representar estos números.

1. Un elemento se compone de partículas indivisibles en extremo pequeñas llamadas *átomos*.
2. Todos los átomos de un elemento dado tienen propiedades idénticas y difieren de las de los demás elementos.
3. Los átomos no pueden crearse, destruirse o transformarse en átomos de otro elemento.
4. Los compuestos se forman cuando átomos de diferentes elementos se combinan entre sí en una relación de números enteros sencilla.
5. El número y tipo relativos de átomos de un compuesto dado son constantes.

Dalton creía que los átomos eran esferas sólidas indivisibles, una idea que ahora rechazamos. Sin embargo, fue capaz de profundizar en el conocimiento que había sobre la naturaleza de la materia y sus interacciones. Algunas de sus ideas no pudieron verificarse (ni refutarse) por medios experimentales de su época. Éstas se basaban en las observaciones experimentales limitadas de esos días. Aun con sus deficiencias, las ideas de Dalton sentaron las bases que más tarde modificaron y ampliaron otros científicos. Por tales razones, a John Dalton se le suele considerar como el padre de la teoría atómica moderna.

La partícula más pequeña de un elemento que conserva su identidad química cuando se somete a cambios químicos o físicos recibe el nombre de **átomo** (figura 1.2). En el capítulo 4 estudiaremos en detalle la estructura del átomo y aquí simplemente resumiremos las características principales de la composición atómica. Los átomos y, por lo tanto, *toda* la materia se componen principalmente de tres **partículas fundamentales**: *electrones*, *protones* y *neutrones*. Éstas son los componentes básicos de los átomos. En la tabla 1.1 se muestran la masa y carga de las tres partículas fundamentales. La magnitud de la masa de protones y neutrones es casi igual, pero la masa de un electrón es mucho más pequeña. Los neutrones no tienen carga y la magnitud de la carga de un protón es igual, pero de carga contraria, a la de un electrón. Como todo átomo es eléctricamente neutro, el número de electrones y protones es el mismo.

47	← número atómico
Ag	← símbolo

El **número atómico** (su símbolo es Z) de un elemento se define como el número de protones del núcleo atómico. En la tabla periódica, los elementos están en orden de número atómico creciente. Estos son los números en rojo situados arriba del símbolo de los elementos de la tabla periódica ubicada al final del libro. Por ejemplo, el número atómico de la plata es 47.

▶ En los elementos del grupo 8A, los gases nobles, una molécula sólo tiene un átomo y por esta razón una molécula y un átomo son iguales (véase la figura 1.2).

Una **molécula** es la partícula más pequeña de un elemento o compuesto que puede tener existencia estable e independiente. En casi todas las moléculas, dos o más átomos están unidos formando unidades (partículas) discretas muy pequeñas que son eléctricamente neutras.

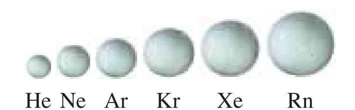


Figura 1.2 Tamaño relativo de los átomos de los gases nobles.

Tabla 1.1 Partículas fundamentales de la materia

Partícula (símbolo)	Masa aproximada (uma)*	Carga (escala relativa)
electrón (e^-)	0.0	1−
protón (p o p^+)	1.0	1+
neutrón (n o n^0)	1.0	ninguna

* 1 uma = 1.6605×10^{-24} g.

Los átomos individuales de oxígeno, por ejemplo, no son estables a temperatura ambiente y a presión atmosférica. En estas condiciones, los átomos de oxígeno se combinan con rapidez para formar pares conectados mediante enlaces químicos. El oxígeno que conocemos se compone de dos átomos de oxígeno; es una molécula *diatómica*, cuya fórmula es O_2. El hidrógeno, nitrógeno, flúor, cloro, bromo y yodo son otros ejemplos de moléculas diatómicas (figura 1.3).

Algunos otros elementos existen como moléculas más complejas. Una forma de moléculas de fósforo se compone de cuatro átomos, y el azufre existe en forma de moléculas anulares de ocho átomos a temperatura y presión ordinarias. Las moléculas que tienen dos o más átomos reciben el nombre de moléculas *poliatómicas* (figura 1.4).

En la terminología moderna, el O_2 se llama dioxígeno; el H_2, dihidrógeno; el P_4, tetrafósforo, y así sucesivamente. Aunque esta terminología es oficial, no ha sido muy aceptada, porque casi todos los químicos conocen al O_2 como oxígeno, al H_2 como hidrógeno, al P_4 como fósforo, y así sucesivamente.

Las moléculas de los compuestos están constituidas por más de un tipo de átomo en proporción definida. Una molécula de agua se compone de dos átomos de hidrógeno y uno de oxígeno, mientras que una molécula de metano tiene un átomo de carbono y cuatro de hidrógeno. En la figura 1.5 se muestra la forma de algunas moléculas con modelos de barras y esferas.

▶ Debe recordar los elementos comunes que existen como moléculas diatómicas: H_2, N_2, O_2, F_2, Cl_2, Br_2, I_2.

Algunos prefijos comunes son:
di = dos
tri = tres
tetra = 4
penta = 5
hexa = 6
poli = más de uno

▶ El metano, CH_4, es el componente principal del gas natural.

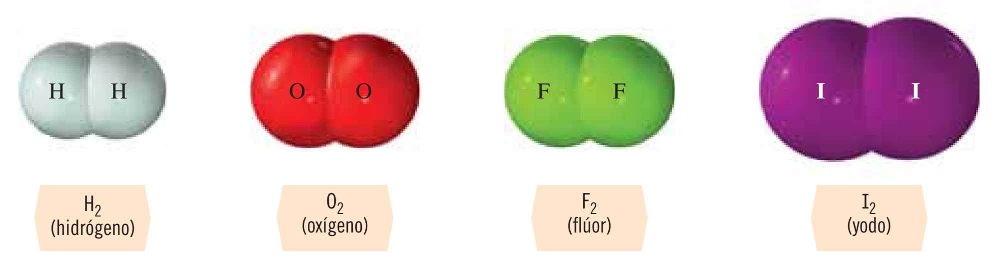


Figura 1.3 Modelos de moléculas diatómicas de algunos elementos, aproximadamente a escala. Reciben el nombre de *modelos compactos* porque muestran el tamaño relativo de los átomos.

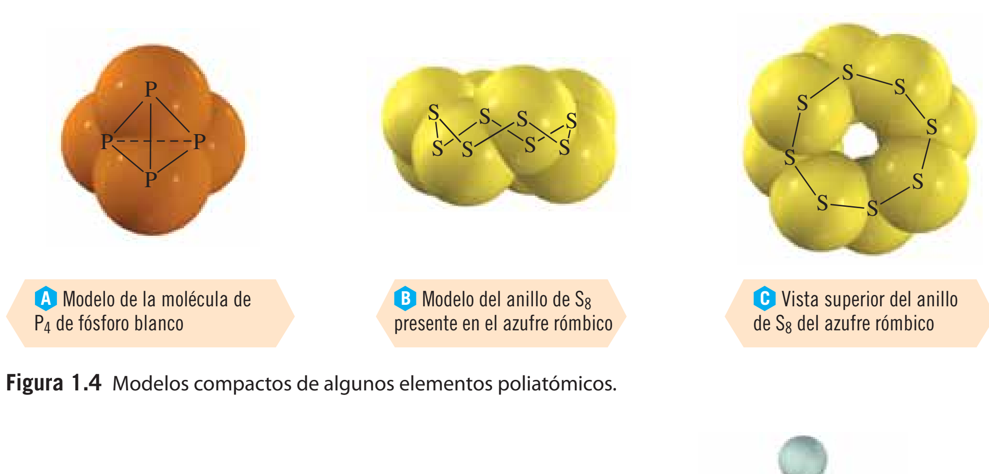


Figura 1.4 Modelos compactos de algunos elementos poliatómicos.

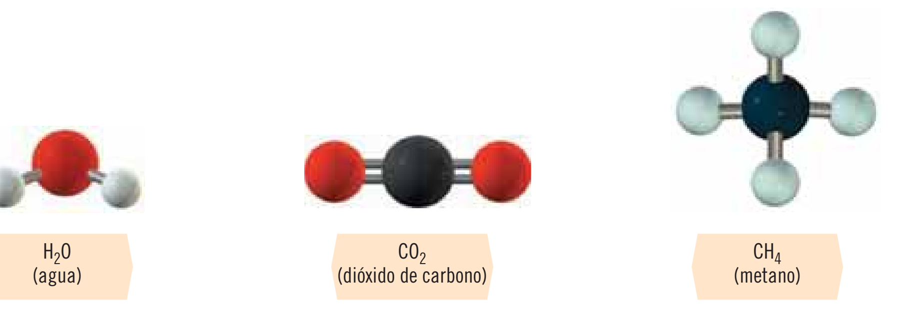
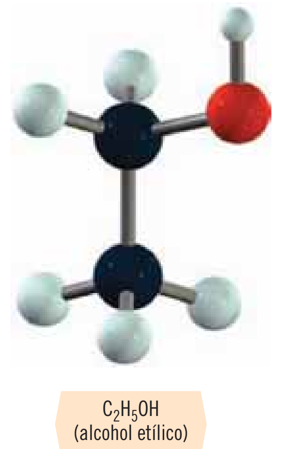
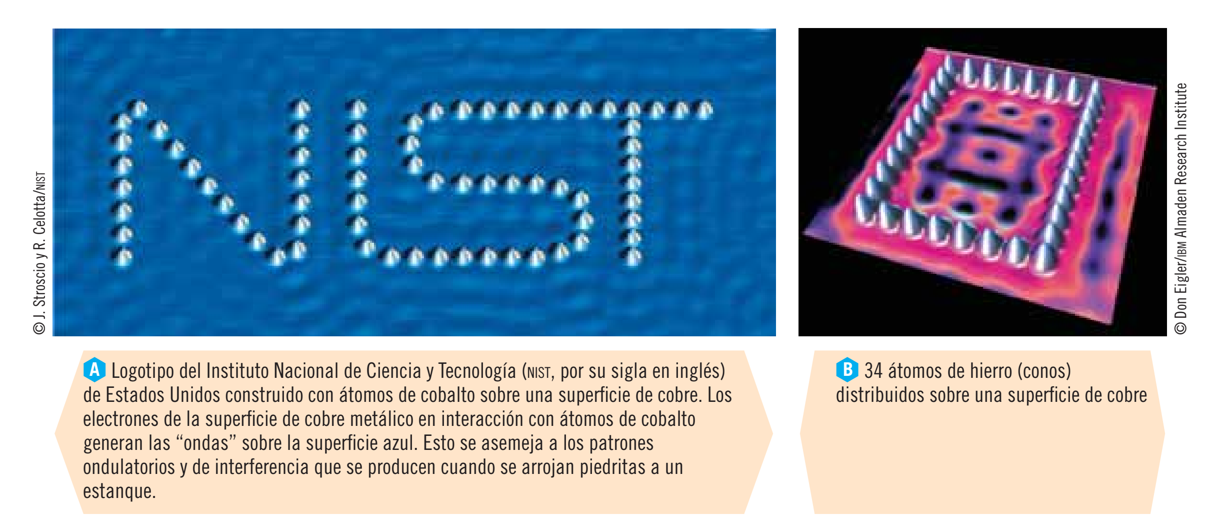



Figura 1.5 Fórmulas y modelos de barras y esferas de algunos compuestos. Estos modelos representan a los átomos como esferas más pequeñas que los modelos compactos, a fin de mostrar los enlaces químicos entre los átomos por medio de "barras". Una sola "barra" entre dos átomos representa enlaces sencillos, dos barras representan enlaces dobles, tres barras representan enlaces triples, etcétera.



© J. Stroscio y R. Celotta/NIST

© Don Eigler/IBM Almaden Research Institute

A Logotipo del Instituto Nacional de Ciencia y Tecnología (NIST, por su sigla en inglés) de Estados Unidos construido con átomos de cobalto sobre una superficie de cobre. Los electrones de la superficie de cobre metálico en interacción con átomos de cobalto generan las "ondas" sobre la superficie azul. Esto se asemeja a los patrones ondulatorios y de interferencia que se producen cuando se arrojan piedritas a un estanque.

B 34 átomos de hierro (conos) distribuidos sobre una superficie de cobre

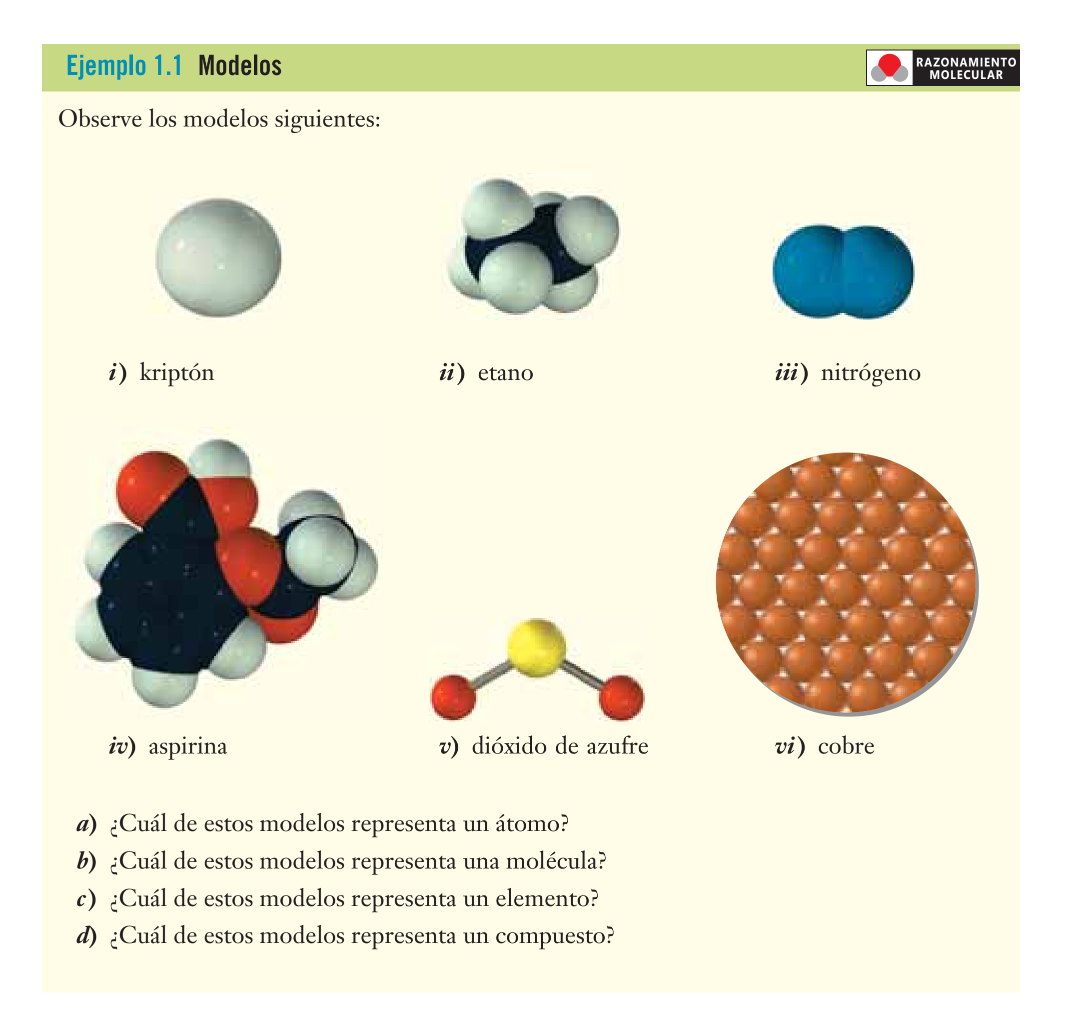
Figura 1.6

Los átomos son los componentes básicos de las moléculas y éstas son la forma estable de muchos elementos y compuestos. Podemos estudiar muestras de compuestos y elementos que se componen de un número grande de átomos y moléculas. Con el microscopio de sonda de barrido ahora es posible "ver" átomos (figura 1.6); necesitaríamos millones de átomos para trazar una línea del diámetro del punto al final de esta oración.

Ejemplo 1.1 Modelos

RAZONAMIENTO MOLECULAR

Observe los modelos siguientes:



a) ¿Cuál de estos modelos representa un átomo?

b) ¿Cuál de estos modelos representa una molécula?

c) ¿Cuál de estos modelos representa un elemento?

d) ¿Cuál de estos modelos representa un compuesto?

Estrategia

Utilice la descripción de átomos, moléculas, elementos y compuestos que vimos en esta sección.

Respuesta

a) Un átomo es la partícula más pequeña de un elemento. Sólo el modelo *i*) representa un elemento.

b) Una molécula puede ser un solo átomo estable o puede consistir en un número definido de átomos, iguales o diferentes. Los modelos *i*), *ii*), *iii*), *iv*) y *v*) representan moléculas.

c) Un elemento tiene un solo tipo de átomo. Los modelos *i*), *iii*) y *vi*) representan elementos.

d) Un compuesto tiene átomos de dos o más elementos diferentes. Los modelos *ii*), *iv*) y *v*) representan compuestos.

Ahora debe resolver el ejercicio 18.

▶ Con muchos de los ejemplos sugerimos que seleccione ejercicios de final de capítulo. En estos ejercicios se usan las habilidades o conceptos de ese ejemplo.

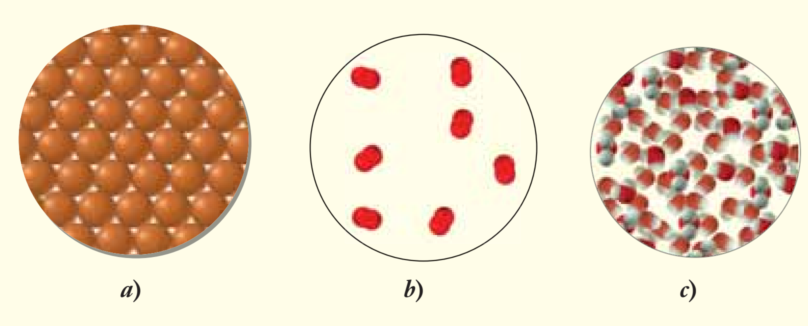
1.3 Estados de la materia

La materia puede clasificarse en tres estados (figura 1.7), a pesar de que muchos de nosotros podemos pensar en ejemplos que no encajan por completo en alguna de las tres categorías. En el estado **sólido**, las sustancias son rígidas y tienen forma definida. El volumen de los sólidos no varía mucho con los cambios de temperatura o presión. En los sólidos cristalinos, las partículas individuales que los componen ocupan posiciones definidas en la estructura cristalina. Las fuerzas de las interacciones entre las partículas individuales determinan la dureza y resistencia de los cristales. En el estado **líquido**, las partículas individuales se encuentran confinadas a un volumen dado. Un líquido fluye y toma la forma del recipiente que lo contiene debido a que sus moléculas están orientadas al azar y las fuerzas de atracción entre ellas son menores en comparación con los sólidos.

▶ Se suele representar el estado físico de una sustancia con una notación entre paréntesis: (g) para gases, (ℓ) para líquidos, (s) para sólidos.

Ejemplo 1.2 Modelos

Identifique el estado de la materia que representan los modelos siguientes.



a) *b*) *c*)

Estrategia

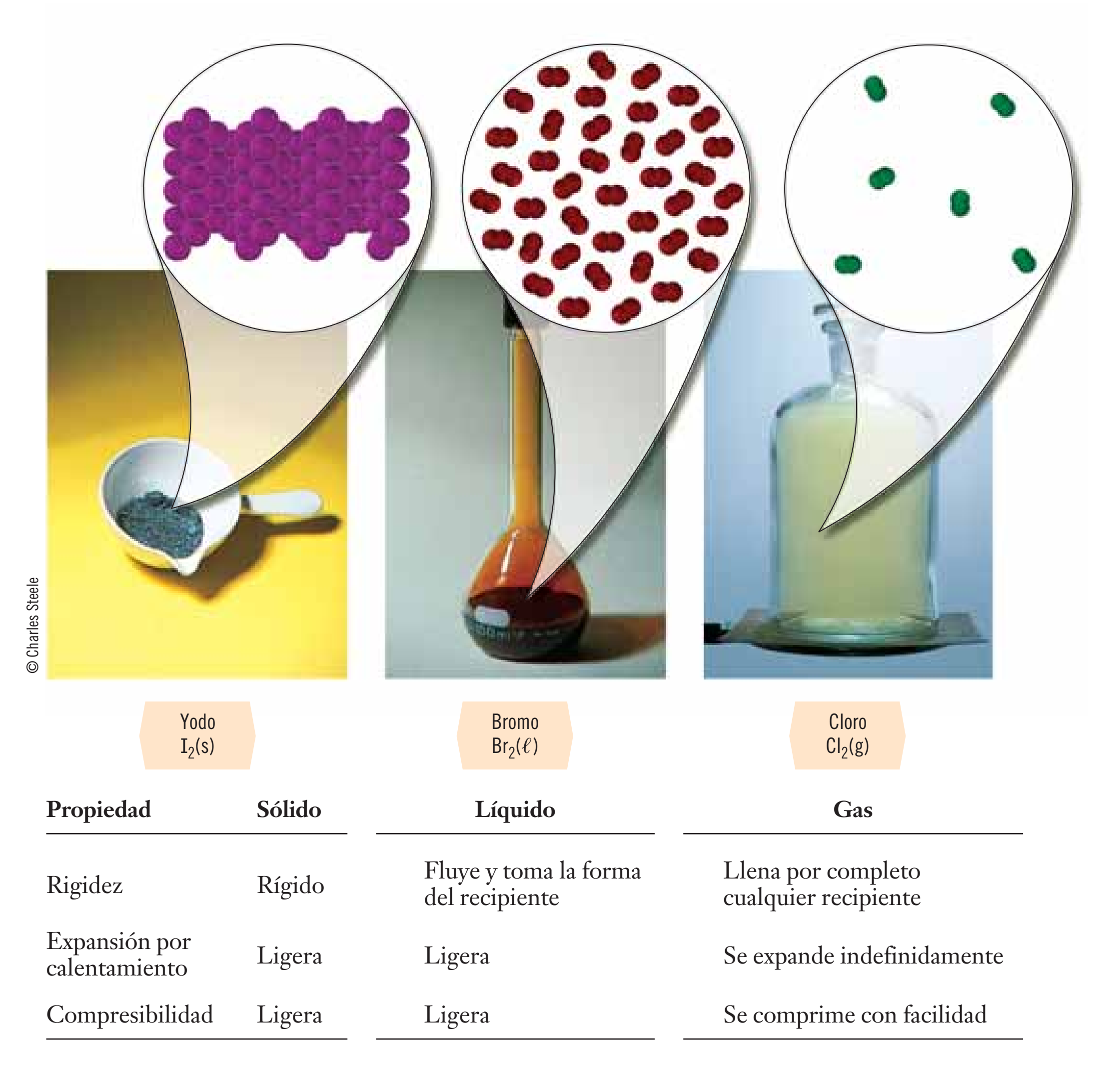
En un sólido, las moléculas están muy juntas en un ordenamiento regular. En un líquido, las moléculas también están muy juntas, pero se encuentran distribuidas al azar debido a que pueden fluir entre ellas. En un gas, las moléculas están muy separadas.

Respuesta

a) Los átomos están muy juntos y guardan un ordenamiento regular, de modo que este modelo representa a la superficie de un sólido.

b) Las moléculas están muy separadas; por consiguiente, este modelo representa a un gas.

c) Las moléculas están juntas, pero distribuidas al azar; por lo tanto, este modelo representa a un líquido.



Propiedad	Sólido	Líquido	Gas
Rigidez	Rígido	Fluye y toma la forma del recipiente	Llena por completo cualquier recipiente
Expansión por calentamiento	Ligera	Ligera	Se expande indefinidamente
Compresibilidad	Ligera	Ligera	Se comprime con facilidad

Figura 1.7 Comparación de algunas propiedades físicas de los tres estados de la materia. Yodo (*izquierda*): un elemento sólido. Bromo (*centro*): un elemento líquido. Cloro (*derecha*): un elemento gaseoso.

Los líquidos son muy difíciles de comprimir porque sus moléculas están muy cerca unas de otras. Los **gases** son mucho menos densos que los sólidos y líquidos, y ocupan todas las partes de cualquier recipiente en el que estén confinados. Los gases pueden expandirse en forma indefinida y se comprimen con facilidad. Concluimos que los gases estan formados principalmente por espacio vacío, lo que significa que sus partículas individuales están muy separadas.

1.4 Propiedades químicas y propiedades físicas

▶ Las propiedades de una persona incluyen su estatura, peso, sexo, color de piel y de cabello, y muchas características sutiles que conforman su apariencia general.

Para diferenciar entre muestras de diferentes tipos de materia, determinamos y comparamos sus **propiedades**. Distinguimos diferentes tipos de materia por sus propiedades, las cuales se clasifican de manera general en propiedades químicas y propiedades físicas.

La materia exhibe sus **propiedades químicas** cuando cambia de composición. Estas propiedades de las sustancias tienen relación con el tipo de cambios químicos que experimentan dichas sustancias. Por ejemplo, describimos la combinación de magnesio metálico con oxígeno gaseoso para formar óxido de magnesio, un polvo blanco. Una propiedad química del magnesio es que puede combinarse con el oxígeno, liberando energía en el proceso. Una propiedad química del oxígeno es que se combina con el magnesio.

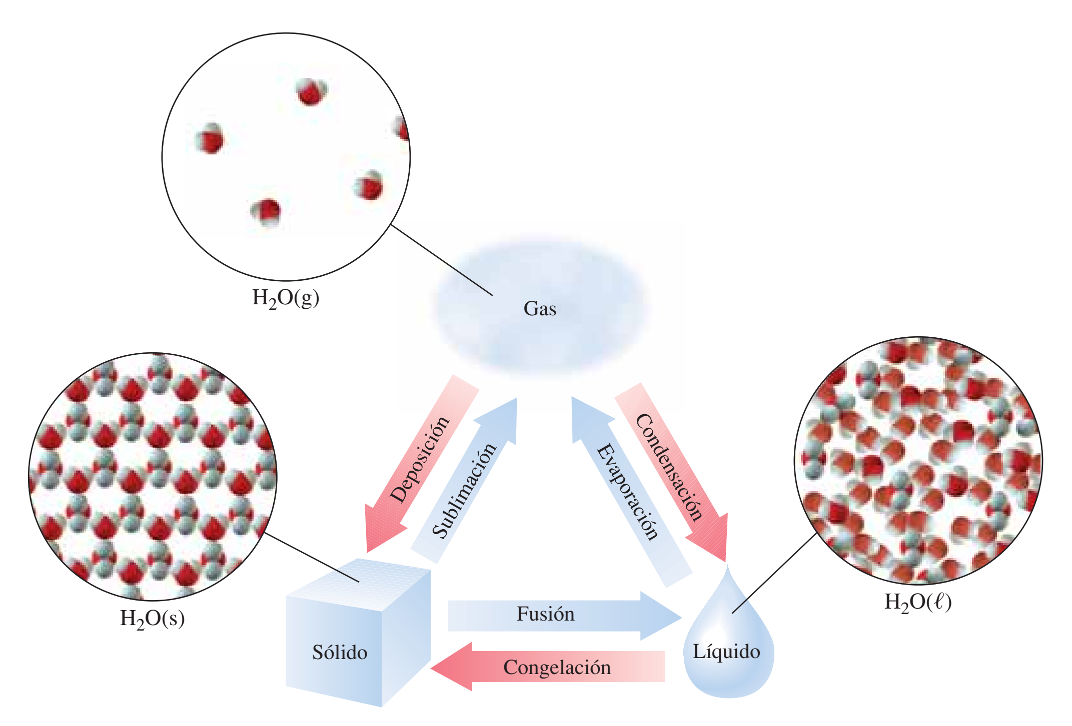


Figura 1.8 Cambios físicos que tienen lugar entre los tres estados físicos de la materia. La *sublimación* es la conversión directa de un sólido a gas sin pasar por el estado líquido; el proceso inverso se llama *deposición*. Los cambios que se muestran en azul son endotérmicos (absorben calor) y los que se muestran en rojo son exotérmicos (liberan calor). El agua es una sustancia que todos conocemos en los tres estados físicos. Las moléculas están muy juntas en un sólido y en un líquido, pero muy separadas en un gas. En un sólido, las moléculas ocupan una posición relativamente fija, pero en un líquido o en un gas pueden fluir entre sí.

Todas las sustancias también exhiben **propiedades físicas** que pueden observarse *sin que haya cambio alguno de composición*. El color, densidad, dureza, punto de fusión, punto de ebullición y conductividades térmica y eléctrica son propiedades físicas. En una sustancia, algunas de estas propiedades dependen de las condiciones, como temperatura o presión, en las que se miden. Por ejemplo, el agua es un sólido (hielo) a baja temperatura, pero es un líquido a temperatura alta y a temperatura más alta es un gas (vapor). Aunque el agua cambie su estado físico, su composición es constante: no cambia; sus propiedades químicas cambian muy poco. Por otra parte, las propiedades físicas del hielo, agua líquida y vapor son muy distintas entre sí (figura 1.8).

▶ Se pueden encontrar muchas compilaciones de propiedades físicas y químicas de la materia en internet. Un sitio muy útil es el del Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST) de los Estados Unidos, disponible en **webbook.nist.gov**. Tal vez le sea posible encontrar otros sitios con información similar.

Las propiedades de la materia pueden clasificarse de otras maneras tomando en cuenta si dependen o no de la *cantidad* de sustancia presente. El volumen y la masa de una muestra dependen de, y son directamente proporcionales a, la cantidad de materia en esa muestra. Estas propiedades que dependen de la cantidad de materia reciben el nombre de **propiedades extensivas**. En contraste, el color y punto de fusión de una sustancia son iguales para una muestra pequeña y para una grande. A las propiedades de este tipo, que son independientes de la cantidad de materia, se les da el nombre de **propiedades intensivas**. Todas las propiedades químicas son intensivas.

Debido a que dos sustancias distintas no tienen, en las mismas condiciones, propiedades químicas o físicas idénticas, podemos identificarlas y distinguirlas de otras sustancias. Por ejemplo, el agua es el único líquido claro e incoloro que se congela a 0 ºC y hierve a 100 ºC a una atmosfera de presión, disuelve a una gran variedad de sustancias (p. ej., al sulfato de cobre(II)) y reacciona con violencia con el sodio (véase la figura 1.9). En la tabla 1.2 se comparan las propiedades físicas de unas cuantas sustancias. Una muestra de cualquiera de esas sustancias puede distinguirse observando sus propiedades.

▶ *Una atmosfera* de presión es la presión atmosférica promedio a nivel del mar.

Figura 1.9 Algunas propiedades físicas y químicas del agua.

ácido acético benceno
bromo metano
oxígeno agua

Tabla 1.2 Propiedades físicas de algunas sustancias comunes (a 1 atm de presión)

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad a 25 °C (g/100 g)		Densidad (g/cm^3)
			En agua	*En alcohol etílico*	
ácido acético	16.6	118.1	infinita	infinita	1.05
benceno	5.5	80.1	0.07	infinita	0.879
bromo	−7.1	58.8	3.51	infinita	3.12
hierro	1530	3000	insoluble	insoluble	7.86
metano	−182.5	−161.5	0.0022	0.033	0.000667
oxígeno	−218.8	−183.0	0.0040	0.037	0.00133
cloruro de sodio	801	1473	36.5	0.065	2.16
agua	0	100	—	infinita	1.00

1.5 Cambios químicos y cambios físicos

Describimos la reacción de magnesio cuando arde en oxígeno (véase la figura 1.1). Ésta es un *cambio químico* o *reacción química*. En todo **cambio químico**, 1) una o más sustancias se consumen (al menos en forma parcial), 2) una o más sustancias se forman y 3) se absorbe o se libera energía. A medida que las sustancias químicas experimentan cambios, exhiben sus propiedades químicas. Por otra parte, un **cambio físico** ocurre *sin cambios en la composición química*. Las propiedades físicas suelen alterarse de manera significativa mientras la materia experimenta cambios físicos (figura 1.8). Además, un cambio físico *puede* sugerir que también está ocurriendo un cambio químico; por ejemplo, un cambio de color, un calentamiento o la formación de un sólido cuando se mezclan dos soluciones podrían indicar un cambio químico.

Cuando ocurren cambios químicos o físicos siempre hay absorción o liberación de energía. Para fundir hielo se necesita energía, y se requiere de ésta para hervir agua. Al contrario, la condensación de vapor de agua para formar agua líquida siempre tiene lugar con liberación de

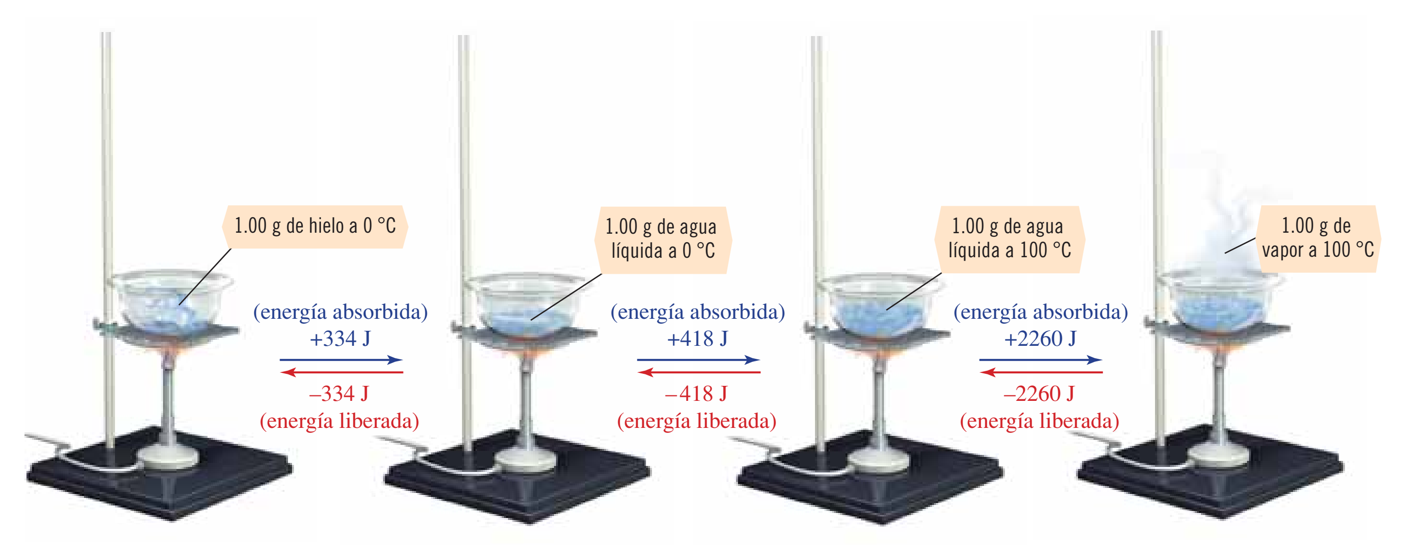


Figura 1.10 Cambios de energía que acompañan a ciertos cambios físicos del agua. La unidad de energía joule (J) se definirá en la sección 1.13. La absorción de energía se indica con signo positivo, y la liberación de energía se denota con signo negativo.

energía, como también ocurre en la congelación de agua líquida para formar hielo. Los cambios de energía que acompañan a estos cambios físicos del agua se muestran en la figura 1.10. A la presión de una atmosfera, el hielo siempre se funde a la misma temperatura (0 °C) y el agua pura siempre hierve a 100 °C.

1.6 Mezclas, sustancias, compuestos y elementos

Una **mezcla** resulta de la combinación de dos o más sustancias puras en las que cada sustancia conserva su propia composición y propiedades. Casi cada muestra de materia que encontramos con frecuencia es una mezcla. El tipo de mezcla que se distingue con más facilidad es aquella cuyas partes no son uniformes. Este tipo de mezcla, en la que porciones distintas de muestra tienen propiedades diferentes distinguibles, recibe el nombre de **heterogénea**. Algunos ejemplos que podemos mencionar son las mezclas de sal y carbón (en la cual los dos componentes de color diferente pueden distinguirse con facilidad a simple vista), el aire brumoso (en el cual están suspendidas gotitas de agua) y una sopa de vegetales. Otro tipo de mezcla tiene propiedades uniformes en todas sus partes; esta mezcla se describe como **mezcla homogénea** y también recibe el nombre de **solución**. Entre los ejemplos que podemos mencionar están las mezclas de sal y agua; algunas *aleaciones*, que son mezclas homogéneas de metales en estado sólido; y el aire (libre de niebla o materia corpuscular). El aire es una mezcla de gases y sus componentes principales son nitrógeno, oxígeno, argón, dióxido de carbono y vapor de agua. Sólo hay trazas de otros componentes en la atmosfera.

▶ Por "composición de una mezcla" entendemos tanto la identidad de las sustancias presentes como la cantidad relativa de éstas en la mezcla.

▶ La solución azul de sulfato de cobre(II) de la figura 1.9*c* es una mezcla homogénea.

Una característica importante de todas las mezclas es que pueden tener composición variable. (Por ejemplo, podemos preparar un número infinito de mezclas diferentes de sal y azúcar variando las cantidades relativas de estos dos componentes.) En consecuencia, si se repite un experimento utilizando mezclas de fuentes distintas se pueden obtener resultados diferentes, en tanto que el mismo tratamiento de una muestra pura siempre arrojará los mismos resultados. Desde el momento en que pudieron distinguirse las mezclas homogéneas de las sustancias puras y se desarrollaron métodos para separar mezclas y para estudiar las sustancias puras, se empezaron a obtener resultados consistentes. Esto dio como resultado propiedades químicas reproducibles, las cuales formaron las bases del progreso real en el desarrollo de la química.

© Big Cheese Photo/Jupiterimages

Un corte de carne es una mezcla heterogénea compuesta de grasa, hueso y carne roja. Cada uno de estos componentes macroscópicos es a su vez heterogéneo. Por ejemplo, la carne está compuesta de vasos sanguíneos, estructuras proteicas, tendones finos, etcétera.

Las mezclas pueden separarse por medios físicos porque cada componente conserva sus propiedades (figuras 1.11 y 1.12). Por ejemplo, se puede separar una mezcla de sal disuelta en agua evaporando el agua, con lo cual se recupera la sal en estado sólido. Para separar una mezcla de sal y arena, primero podríamos tratarla con agua para disolver la sal, luego separar la arena por filtración y entonces evaporar el agua para recuperar la sal sólida. El polvo de hierro muy fino puede mezclarse con azufre pulverizado para obtener lo que en apariencia parecería una

Figura 1.11 Separación de mezclas por métodos físicos.

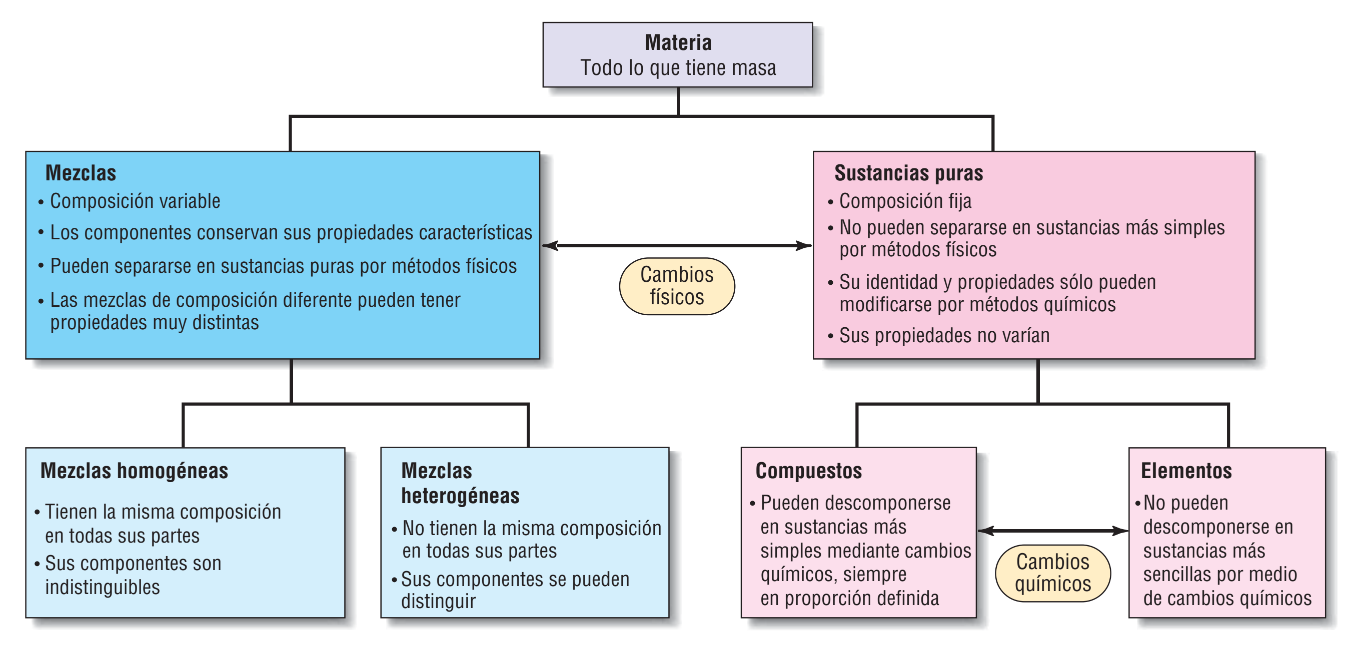


Figura 1.12 Esquema de clasificación de la materia. Las flechas indican los medios generales mediante los cuales se puede separar la materia.

mezcla homogénea; sin embargo, separar los componentes de esta mezcla es sencillo. El hierro puede separarse con un imán o se puede disolver el azufre con disulfuro de carbono, el cual no disuelve al hierro (figura 1.11).

En *cualquier* mezcla, 1) la composición puede variarse y 2) cada componente de la mezcla conserva sus propiedades únicas.

▶ El primer hielo que se forma es bastante puro y los sólidos disueltos tienden a permanecer en el líquido restante.

Imagine que tenemos agua fangosa de un río (una mezcla heterogénea). Primero podríamos separar el fango del líquido por filtración; luego, podríamos separar el aire disuelto calentando el agua. Los sólidos disueltos podrían separarse enfriando la muestra hasta que parte de ella se congele; en seguida se separa el líquido que no se congeló y a continuación se funde el hielo. Los demás componentes disueltos podrían separarse por destilación u otros métodos, y finalmente tendríamos una muestra de agua pura que no podría separarse por ninguno de los métodos físicos de separación. No importa cuál sea la fuente original del agua impura —el océano, el río Mississippi o jugo de fruta en lata—: todas las muestras de agua que se obtienen por purificación tienen la misma composición y, en condiciones idénticas, todas tienen las mismas propiedades. Cualquier muestra de este tipo recibe el nombre de *sustancia*, o bien *sustancia pura*.

▶ Dada esta definición de *sustancia*, parecería redundante usar la frase *sustancia pura.*

Una **sustancia** no puede descomponerse o purificarse por medios físicos. Una sustancia es un tipo particular de materia. Cada sustancia tiene propiedades características únicas que son diferentes de las de cualquier otra sustancia.

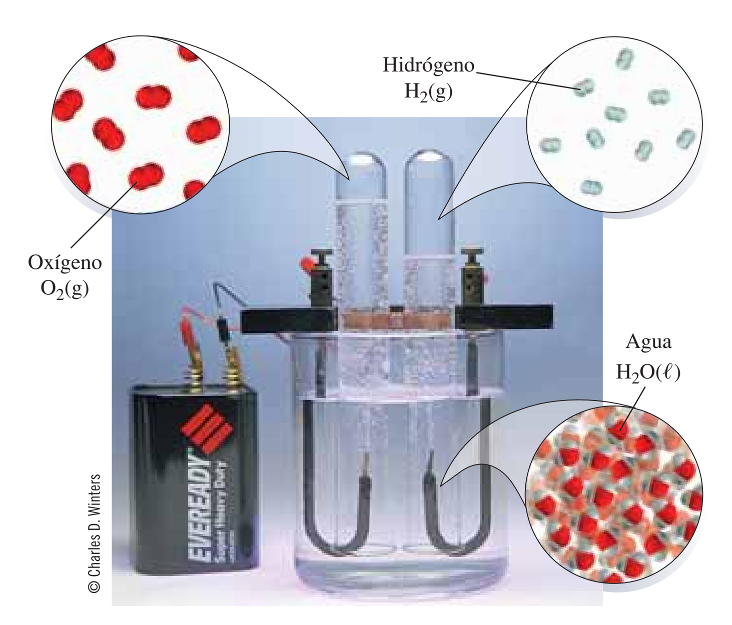


Figura 1.13 Aparato de electrólisis para la descomposición química del agua, a pequeña escala y mediante energía eléctrica. El volumen de hidrógeno que se genera (*derecha*) duplica al de oxígeno (*izquierda*). Se agrega un poco de ácido sulfúrico diluido para incrementar la conductividad.

Ahora suponga que descompone un poco de agua haciendo pasar electricidad a través de ella (figura 1.13). (El proceso de *electrólisis* es una reacción química.) Vemos que el agua se convierte en dos sustancias más simples: hidrógeno y oxígeno; más importante aún: el hidrógeno y el oxígeno *siempre* están presentes en la misma proporción en masa: 11.1% a 88.9%. Estas observaciones nos permiten identificar el agua como un compuesto.

Un **compuesto** es una sustancia que puede descomponerse en otras sustancias más sencillas, por medios químicos, siempre en la misma proporción en masa.

Si continuamos este proceso a partir de cualquier sustancia, finalmente llegaremos a una etapa en que las nuevas sustancias formadas no pueden seguirse descomponiendo por medios químicos. Las sustancias del final de esta cadena reciben el nombre de *elementos*.

Un **elemento** es una sustancia que no puede descomponerse en otras más sencillas mediante cambios químicos.

Por ejemplo, ninguno de los dos gases que se obtuvieron por la electrólisis del agua —hidrógeno y oxígeno— puede seguir descomponiéndose; por tal razón, sabemos que son elementos.

Otro ejemplo (figura 1.14): el carbonato de calcio puro (sólido blanco presente en la piedra caliza y conchas marinas) puede descomponerse por calentamiento para producir otro sólido blanco (llámelo A) y un gas (llámelo B) en proporción en masa de 56.0:44.0. Esto nos indica que el carbonato de calcio es un compuesto. El sólido blanco A que se obtuvo a partir del carbonato de calcio se puede descomponer en un sólido y un gas, en proporción definida en masa de 71.5:28.5. Sin embargo, ninguno de los dos puede seguir descomponiéndose; por lo tanto, deben ser elementos. El gas es idéntico al oxígeno que se obtiene por electrólisis del agua; el sólido es un elemento metálico llamado calcio. En forma semejante, el gas B que originalmente se obtuvo a partir del carbonato de calcio puede descomponerse en dos elementos, carbono y oxígeno, en proporción fija en masa de 27.3:72.7. Esta secuencia ejemplifica que un compuesto puede descomponerse en sustancias más sencillas en proporciones de masa fijas. Las sustancias más sencillas pueden ser elementos o compuestos más sencillos.

Por otra parte, puede decirse que *un compuesto es una sustancia pura formada por dos o más elementos diferentes en proporción fija*. El agua se compone del 11.1% de hidrógeno y el 88.9% de oxígeno en masa.

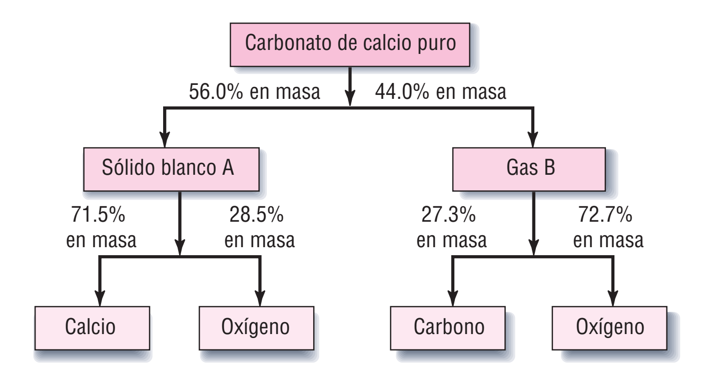
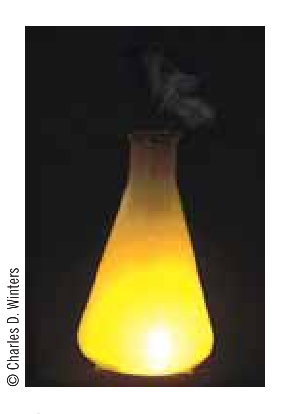


Figura 1.14 Diagrama de descomposición de carbonato de calcio para dar un sólido blanco A (56.0% en masa) y un gas B (44.0% en masa). Esta descomposición en sustancias más sencillas en proporción fija prueba que el carbonato de calcio es un compuesto. El sólido blanco A se sigue descomponiendo para dar los elementos calcio (71.5% en masa) y oxígeno (28.5% en masa). Con esto se demuestra que el sólido blanco A es un compuesto cuyo nombre es óxido de calcio. El gas B también puede descomponerse dando los elementos carbono (27.3% en masa) y oxígeno (72.7% en masa). Así queda establecido que el gas B es un compuesto; su nombre es dióxido de carbono.

En forma semejante, el dióxido de carbono contiene el 27.3% de carbono y el 72.7% de oxígeno en masa. El óxido de calcio (el sólido blanco A de la discusión previa) contiene el 71.5% de calcio y el 28.5% de oxígeno en masa. Podríamos también combinar los datos del párrafo precedente para demostrar que el carbonato de calcio tiene el 40.1% de calcio, el 12.0% de carbono y el 47.9% de oxígeno en masa. Observaciones como éstas en innumerables compuestos puros conducen al enunciado de la **ley de las proporciones definidas** (que también se conoce como **ley de la composición constante**):

Muestras diferentes de cualquier compuesto puro contienen los mismos elementos en la misma proporción en masa.



© Charles D. Winters

Figura 1.15 Reacción de sodio (un elemento sólido) y cloro (un elemento gaseoso) para dar cloruro de sodio (sal de mesa). En esta reacción se libera una cantidad considerable de energía en forma de calor y luz.

Las propiedades físicas y químicas de un compuesto son totalmente diferentes de las propiedades de los elementos que lo componen. El cloruro de sodio es un sólido blanco que de ordinario se utiliza como sal de mesa (figura 1.15). Este compuesto se forma por combinación del elemento sodio (un metal blanco plateado blando que reacciona con violencia con el agua; véase la figura 1.9d) y el elemento cloro (un gas venenoso corrosivo de color verde pálido, véase la figura 1.7).

Recuerde que los elementos son sustancias que no pueden descomponerse en otras más simples mediante cambios químicos. El nitrógeno, plata, aluminio, cobre, oro y azufre son otros ejemplos de elementos.

Para representar a los elementos utilizamos **símbolos**, los cuales pueden escribirse con más rapidez que los nombres y ocupan menos espacio. Los símbolos de los primeros 109 elementos se componen de una letra mayúscula *o* de una mayúscula y una minúscula; por ejemplo, C (carbono) o Ca (calcio). Al final de este libro aparece una lista de los elementos que se conocen y sus símbolos.

En el pasado, quienes descubrían elementos reclamaban el derecho de darles nombre, aunque existía la duda de quién había sido el primero en descubrirlos. En los tiempos modernos, a los nuevos elementos se les da nombres temporales y símbolos de tres letras con base en un sistema numérico. Estas designaciones se mantendrán hasta resolver a quién le corresponde el derecho para dar nombre a los nuevos elementos que se descubran. Las decisiones para asignar el nombre de los elementos 104 a 112 se ha encomendado a la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés): una organización internacional donde están representadas las sociedades químicas de 40 países. La IUPAC hace recomendaciones respecto de muchos asuntos de convención y terminología en química. Estas recomendaciones no tienen fuerza jurídica, pero de ordinario se consideran autorizadas en todo el mundo.

▶ Véase el ensayo "Nombre de los elementos", en la página 18.

En la tabla 1.3 aparece una lista breve de símbolos de los elementos comunes, y muchos de los símbolos llevan la primera o dos letras del nombre de los elementos en español. Algunos otros provienen del nombre del elemento en latín (mencionado entre paréntesis en la tabla 1.3) y en algunos países se conoce al wolframio W (del alemán *Wolfram*) con el nombre de tungsteno. Es conveniente que conozca la lista de la tabla 1.3. Debe aprender el nombre y símbolo de otros elementos conforme los necesite.

La mayor parte de la corteza terrestre se compone de un número relativamente pequeño de elementos y sólo 10 de los 88 elementos de procedencia natural conforman más del 99% en masa de la corteza terrestre, océanos y atmosfera (tabla 1.4). El oxígeno contribuye casi con la mitad, principalmente en forma de agua y óxidos minerales. Unos cuantos elementos, la cuarta parte

de los de procedencia natural, se encuentran en estado libre en la naturaleza, y el resto siempre está combinado químicamente con otros elementos.

Sólo una porción muy pequeña de materia de la corteza, océanos y atmosfera terrestres forman parte de la materia viva y el elemento principal de la materia viva es el carbono; pero sólo una cantidad, en extremo pequeña, del carbono del medio ambiente se encuentra en los organismos vivos. Más de una cuarta parte de la masa total de la corteza, océanos y atmosfera terrestres se compone de silicio; sin embargo, éste no desempeña ningún rol biológico.

► Los demás elementos que se conocen se han obtenido por medios artificiales en los laboratorios, como se describirá en el capítulo 22.

© Charles Steele

El mercurio es el único metal que se encuentra en estado líquido a temperatura ambiente.

Tabla 1.3 Algunos elementos naturales y su símbolo

Símbolo	Elemento	Símbolo	Elemento	Símbolo	Elemento
Ag	plata (*argentum*)	F	flúor	Ni	níquel
Al	aluminio	Fe	hierro (*ferrum*)	O	oxígeno
Au	oro (*aurum*)	H	hidrógeno	P	fósforo
B	boro	He	helio	Pb	plomo (*plumbum*)
Ba	bario	Hg	mercurio (*hidrargyrum*)	Pt	platino
Bi	bismuto	I	yodo	S	azufre
Br	bromo	K	potasio (*kalium*)	Sb	antimonio (*stibium*)
C	carbono	Kr	kriptón	Si	silicio
Ca	calcio	Li	litio	Sn	estaño (*stannum*)
Cd	cadmio	Mg	magnesio	Sr	estroncio
Cl	cloro	Mn	manganeso	Ti	titanio
Co	cobalto	N	nitrógeno	U	uranio
Cr	cromo	Na	sodio (*natrium*)	W	wolframio (*Wolfram*)
Cu	cobre (*cuprum*)	Ne	neón	Zn	zinc

Tabla 1.4 Abundancia de elementos en la corteza, océanos y atmosfera terrestres

Elemento	Símbolo	% en masa		Elemento	Símbolo	% en masa	
oxígeno	O	49.5%		cloro	Cl	0.19%	
silicio	Si	25.7		fósforo	P	0.12	
aluminio	Al	7.5		manganeso	Mn	0.09	
hierro	Fe	4.7		carbono	C	0.08	
calcio	Ca	3.4	99.2%	azufre	S	0.06	0.7%
sodio	Na	2.6		bario	Ba	0.04	
potasio	K	2.4		cromo	Cr	0.033	
magnesio	Mg	1.9		nitrógeno	N	0.030	
hidrógeno	H	0.87		flúor	F	0.027	
titanio	Ti	0.58		zirconio	Zr	0.023	
				todos los demás combinados		≈ 0.01%	

© Charles Steele

La forma estable del azufre a temperatura ambiente es sólida.

Nombre de los elementos

Si usted llegara a descubrir un nuevo elemento, ¿qué nombre le daría? A través de la historia, los científicos han dado respuesta a esta pregunta de diversas maneras y la mayoría ha escogido rendir honor a una persona o un lugar para describir una sustancia nueva.

En la Edad Media sólo se conocían nueve elementos: oro, plata, estaño, mercurio, cobre, plomo, hierro, azufre y carbono. Los símbolos químicos de los metales se tomaban de nombres descriptivos en latín: *aurum* ("amarillo"), *argentum* ("resplandeciente"), *stannum* ("rezumante" o "fácil de fundir"), *hydrargyrum* ("agua plateada"), *cuprum* ("Chipre", donde se ubicaban muchas minas de cobre), *plumbum* (se desconoce el significado exacto —posiblemente "pesado"—) y *ferrum* (también de origen desconocido). Al mercurio se le dio ese nombre por el planeta; debemos recordar que los antiguos asociaban los metales con los dioses y cuerpos celestiales. Uno y otro, tanto el planeta, que se desplaza con rapidez en el cielo, como el elemento, que es el único metal líquido a temperatura ambiente y, por lo tanto, fluye con rapidez, recibieron su nombre por el dios veloz de los mensajeros de la mitología romana; en inglés, al mercurio se le conoce como "plata rápida".

Antes de las reformas de Antoine Lavoisier (1743-1794), la química era una ciencia no sistemática ni cuantitativa en la que los experimentos casi no tenían relación entre sí. En 1787, Lavoisier publicó su *Methode de Nomenclature Chimique*, donde proponía, entre otras cosas, que a los nuevos elementos se les diera nombre en forma descriptiva. En los 125 años siguientes, casi todos los elementos recibieron su nombre en correspondencia con sus propiedades. Las raíces griegas fueron una fuente popular, como lo evidencian el hidrógeno (*hydros-gen*, "generador de agua"), oxígeno (*oksys-gen*, "generador de ácidos"), nitrógeno (*nitron-gen*, "generador de sosa"), bromo (*bromos*, "pestilente") y argón (*a-er-gon*, "no reacciona"). Los descubridores del argón, sir William Ramsay (1852-1916) y Baron Rayleigh (1842-1919), originalmente propusieron el nombre *aeron* (de *aer:* "aire"), pero los críticos consideraron que se parecía demasiado al nombre bíblico Aarón. También se utilizaron raíces latinas, como *radius* (rayo) (el radio y el radón son elementos radiactivos naturales que emiten "rayos"). Con frecuencia, el color fue una propiedad determinante, en especial luego de la invención del espectroscopio, en 1859, pues diferentes elementos (o la luz que emitían) tenían colores característicos prominentes. Al cesio, indio, yodo, rubidio y talio se les dio nombre de esta manera; sus respectivas raíces griegas y latinas lo denotan: azul grisáceo, índigo, violeta, rojo y verde (*thallus* significa "árbol en retoño"). Debido a la gran variedad de colores de sus compuestos, el iridio recibe su nombre del latín *iris,* que significa "arcoíris". En forma alternativa, el nombre de un elemento podía sugerir un mineral o la mena que lo contenía; un ejemplo es el wolframio, o tungsteno (W), que se aisló de la wolframita. Otros dos símbolos elementales "inconsistentes", K y Na, provienen también de la forma en que se encuentran. El *kalium* primero se obtuvo de la planta almajo, *Salsola kali,* y *natrium* de nitro (salitre). Los nombres en español provienen de los minerales potasa y sosa.

En oposición a la sugerencia de Lavoisier, a otros elementos se les asignó nombre con base en los planetas, figuras mitológicas, lugares o supersticiones. Entre los "elementos celestiales" están el helio ("Sol"), telurio (Tierra), selenio (Luna —el elemento se descubrió casi al mismo tiempo que el telurio—), cerio (el asteroide Ceres, que se descubrió sólo dos años antes que el elemento) y uranio (el planeta Urano, que se descubrió unos cuantos años antes). Los primeros dos elementos transuránicos (aquellos *más allá* del uranio) que se produjeron se nombraron neptunio y plutonio por los dos planetas: Neptuno y Plutón. Todos los nombres que siguen provienen de las mitologías griega y nórdica: prometio (Prometeo, que robó el fuego del cielo), vanadio (la diosa escandinava Vanadis), titanio (Titanes, los primeros hijos de la Tierra), tantalio (Tántalo, padre de la diosa griega Niobe) y torio (Thor, dios escandinavo de la guerra).

El nombre de los "elementos geográficos", mostrados en el mapa, proviene en ocasiones del país natal del descubridor o de su lugar de trabajo. Se utilizaron los nombres latinos: Rusia (*rutenio*), Francia (*galio*), París (*lutecio*) y Alemania (*germanio*). Marie Sklodowska Curie dio nombre a uno de los elementos que descubrió, el *polonio*, en honor a su país nativo, Polonia. Es común que el sitio donde se descubrió haya sido el origen del nombre del elemento; el récord sin duda pertenece a la aldea sueca Yterbia, lugar de minerales donde se aislaron los cuatro elementos terbio, erbio, iterbio e itrio. Entre los elementos que rinden honor a destacados científicos están el curio, einstenio, nobelio, fermio y laurencio.

A casi todos los elementos que ahora se conocen se les dio nombre en forma pacífica, pero a unos cuantos no. En 1803, Ekeberg aisló el niobio de un mineral que también contenía tantalio y le asignó este nombre en honor a Niobe (hija de Tántalo), pero poco después se supo que era idéntico a uno que descubrió C. Hatchett en 1802, al que llamó columbio. (Curiosamente, Hatchett primero encontró al elemento en una muestra de mineral que John Winthrop, el primer gobernador de Connecticut, había enviado a Inglaterra un siglo antes. Aunque el nombre "niobio" tuvo aceptación en Europa, los estadounidenses escogieron el de columbio. No fue sino hasta 1949 —cuando la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) dio fin a más de un siglo de controversia dando su veredicto a favor de la mitología— que el elemento 41 recibió su único nombre.

En 1978, la IUPAC recomendó que a los elementos que siguen al 103 se les asignaran nombres sistemáticos con base en raíces numéricas. Al elemento 104, unnilcuadio, (*un* por 1, *nil* por 0 y *cuad* por 4, más la terminación -*io*); le siguen el unnilpentio, unnilhexio, y así sucesivamente. Los argumentos sobre el nombre de los elementos 104 y 105 impulsaron a la IUPAC a escuchar reclamos de prioridades sobre el nombre de los elementos 104 a 109. En 1997, la IUPAC anunció las recomendaciones finales acerca del nombre de estos elementos, de modo que el nombre y símbolo recomendados en ese informe son: elemento 104, rutherfordio, Rf; elemento 105, dubnio, Db; elemento 106, seaborgio, Sg; elemento 107, bohrio, Bh; elemento 108, hassio, Hs; y elemento 109, meitnerio, Mt. Algunos de estos (Rf y Bh) se derivan del nombre de científicos prominentes en el desarrollo de la teoría atómica; otros (Sg, Hs y Mt) se asignaron en honor a científicos que intervinieron en el descubrimiento de los elementos pesados. El dubnio recibió su nombre en honor al laboratorio de Dubna en la Unión Soviética, donde se originaron contribuciones importantes a la creación de elementos pesados.

Lisa Saunders Baugh

Muchos elementos químicos recibieron su nombre con base en lugares. Tomado de Vivi Ringnes "Origen y nombre de los elementos químicos", *Journal of Chemical Education*, 66, 1989, 731-737. Reproducido con licencia.

1.7 Mediciones en química

En la sección siguiente introduciremos los estándares de las unidades básicas de medida. Se escogieron estos estándares porque son reproducibles, no cambian y porque nos permiten efectuar mediciones precisas. Los valores de las unidades fundamentales son arbitrarios.[1] En Estados Unidos, todas las unidades de medida son establecidas por el Instituto Nacional de Estándares y Tecnología (NIST, inicialmente la Oficina Nacional de Estándares, NBS, por su sigla en inglés). Las mediciones en el mundo científico se expresan en unidades del sistema métrico o su sucesor modernizado: Sistema Internacional de Unidades (SI). En 1964, la Oficina Nacional de Estándares adoptó el SI y se basa en las siete unidades fundamentales que aparecen en la tabla 1.5. Todas las demás unidades de medida se derivan de éstas.

▶ La sigla SI proviene del francés *le Système International*.

En este libro utilizaremos tanto unidades métricas como SI. Las conversiones entre unidades SI y las que no pertenecen a él suelen ser directas. En el apéndice C se da una lista de algunas unidades de medida importantes y de su relación entre sí. En el apéndice D se proporcionan algunas constantes físicas y las de uso más frecuente aparecen al final de este libro.

Los sistemas métrico y SI son *sistemas decimales en los cuales se emplean prefijos para indicar fracciones (submúltiplos) y múltiplos de diez*. En todas las unidades de medida se utilizan los mismos prefijos; las distancias y masas de la tabla 1.6 ejemplifican el uso de algunos prefijos comunes y la relación entre ellos.

Tabla 1.5 Las siete unidades fundamentales de medida (SI)

Propiedad física	Nombre de la unidad	Símbolo
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
corriente eléctrica	ampere	A
temperatura	kelvin	K
intensidad luminosa	candela	cd
cantidad de sustancia	mol	mol

Tabla 1.6 Prefijos comunes utilizados en los sistemas métrico y SI

Prefijo	Abreviatura	Significado	Ejemplo
mega-	M	10^6	1 megámetro (Mm) = 1×10^6 m
kilo-*	k	10^3	1 kilómetro (km) = 1×10^3 m
deci-	d	10^{-1}	1 decímetro (dm) = 1×10^{-1} m
centi-*	c	10^{-2}	1 centímetro (cm) = 1×10^{-2} m
mili-*	m	10^{-3}	1 miligramo (mg) = 1×10^{-3} g
micro-*	μ†	10^{-6}	1 microgramo (μg) = 1×10^{-6} g
nano-*	n	10^{-9}	1 nanogramo (ng) = 1×10^{-9} g
pico-	p	10^{-12}	1 picogramo (pg) = 1×10^{-12} g

*Estos prefijos son de uso común en química.

†Ésta es la letra griega μ.

▶ Los prefijos que se emplean en los sistema métrico y SI pueden considerarse como *multiplicadores*. Por ejemplo, el prefijo *kilo-* indica multiplicar por 1 000 o 10^3 y *mili-* indica multiplicar por 0.001 o 10^{-3}.

[1]Antes de establecer la Oficina Nacional de Estándares (National Bureau of Standards) en 1901, se habían utilizado en la ciudad de Nueva York por lo menos 50 distancias distintas de "1 pie" para medir terrenos. Así, el tamaño de un lote de 100 pies × 200 pies dependía en dicha ciudad de la generosidad del vendedor y no representaba necesariamente las dimensiones esperadas.

1.8 Unidades de medida

Masa y peso

Haremos la distinción entre masa y peso. **Masa** es la medida de la cantidad de materia que contiene un cuerpo (consulte la sección 1.1). La masa de un cuerpo no varía si cambia su posición; por otra parte, el **peso** de un cuerpo es una medida de la atracción gravitacional de la Tierra por el cuerpo y varía con la distancia al centro de la misma. Un objeto pesa casi lo mismo en la cima de una montaña que en el fondo de un valle profundo. Como la masa de un cuerpo no varía con su posición, la masa es una propiedad más fundamental que su peso; sin embargo, estamos acostumbrados a usar el término "peso" cuando debemos decir "masa", porque pesar es una de las formas que hay para medir la masa (figura 1.16). Como es común estudiar reacciones químicas a gravedad constante, las relaciones de peso son tan válidas como las de masa. No obstante, debemos recordar que no son idénticas.

En el sistema SI, la unidad fundamental de masa es el **kilogramo** (tabla 1.7). El kilogramo se define como la masa de un cilindro de platino-iridio almacenado en una bóveda en Sèvres, cerca de París, Francia. Un objeto de 1 lb tiene una masa de 0.4536 kg. El gramo fue la unidad fundamental de masa en el primer *sistema métrico*. La masa de una moneda de cinco centavos de dólar es aproximadamente de 5 g.

Longitud

El **metro** es la unidad estándar de longitud (distancia) en los sistemas métrico y SI. El metro se define como la distancia que recorre la luz en el vacío en 1/299 792 468 segundos. Esta distancia es del orden de 39.37 pulgadas. En situaciones en las que el sistema inglés utilizaría

Tabla 1.7 Algunas unidades de masa del SI

*kilo*gramo, kg	unidad fundamental
gramo, g	1 000 g = 1 kg
*mili*gramo, mg	1 000 mg = 1 g
*micro*gramo, μg	1 000 000 μg = 1 g

A La balanza de triple brazo se usa para medir masas con aproximación de ±0.01 g

B Balanza electrónica moderna de capacidad terminal que da lecturas directas de masa con aproximación de ±0.001 g

C Balanza analítica moderna que sirve para medir masas con aproximación de ±0.0001 g. La balanza analítica se usa cuando tienen que medirse masas con mucha precisión.

Figura 1.16 Tres tipos de balanzas de laboratorio.

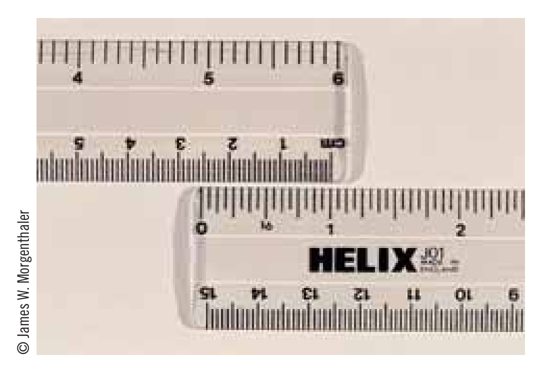


Figura 1.17 Relación entre pulgadas y centímetros: 1 pulg = 2.54 cm (exactamente).

Figura 1.18 Algunos aparatos de laboratorio que se usan para medir volúmenes de líquidos: vaso de precipitados (*abajo a la izquierda*, líquido verde); bureta de 25 mL (*arriba a la izquierda*, rojo); matraz volumétrico de 1000 mL (*centro*, amarillo); probeta graduada de 100 mL (*al frente a la derecha,* azul); pipeta volumétrica de 10 mL (*derecha, atrás*, verde).

pulgadas, resulta más conveniente utilizar el centímetro métrico (1/100 metro). En la figura 1.17 se muestra la relación entre pulgadas y centímetros.

Volumen

En el sistema métrico, los volúmenes suelen medirse en litros o mililitros. Un litro (1 L) es un decímetro cúbico (1 dm^3) o 1000 centímetros cúbicos (1000 cm^3). Un mililitro (1 mL) es 1 cm^3. En los laboratorios médicos, el centímetro cúbico (cm^3) suele abreviarse cc. En el SI la unidad fundamental de volumen es el metro cúbico y el decímetro cúbico sustituye a la unidad métrica: el litro. Para medir volúmenes de líquidos se utiliza material de vidrio de diferentes tipos, y el que escojamos depende de la exactitud que queramos. Por ejemplo, el volumen de un líquido que se va a verter en otro recipiente puede medirse con más exactitud en una bureta que con una probeta graduada pequeña (figura 1.18). En la tabla 1.8, se presenta un resumen de las equivalencias entre unidades métricas e inglesas.

En ocasiones debemos combinar dos o más unidades para describir una cantidad. Por ejemplo, podemos expresar la velocidad de un automóvil como 60 mi/h (también mph). Recuerde que la notación algebraica x^{-1} significa $1/x$; aplicando esta notación a las unidades, vemos que h^{-1} significa 1/h o "por hora". Por lo tanto, las unidades de velocidad también pueden expresarse como $mi \cdot h^{-1}$.

► El metro se definió originalmente (1791) como la diezmillonésima parte de la distancia entre el polo norte y el ecuador.

Tabla 1.8 Factores de conversión que relacionan unidades de longitud, volumen y masa (peso)

	Métrico		Inglés		Equivalencias métrico-inglés	
Longitud	1 km	$= 10^3$ m	1 pie	= 12 pulg	2.54 cm	= 1 pulg
	1 cm	$= 10^{-2}$ m	1 yd	= 3 pies	39.37 pulg*	= 1 m
	1 mm	$= 10^{-3}$ m	1 mi	= 5280 pies	1.609 km*	= 1 mi
	1 nm	$= 10^{-9}$ m				
	1 Å	$= 10^{-10}$ m				
Volumen	1 mL	$= 1\ cm^3 = 10^{-3}$ L	1 gal	= 4 cuartos = 8 pintas	1 L	= 1.057 cuarto*
	1 m^3	$= 10^6\ cm^3 = 10^3$ L	1 cuarto	= 57.75 $pulg^3$*	28.32 L	= 1 pie^3*
Masa	1 kg	$= 10^3$ g	1 lb	= 16 oz	453.6 g*	= 1 lb
	1 mg	$= 10^{-3}$ g			1 g	= 0.03527 oz*
	1 tonelada métrica	$= 10^3$ kg	1 tonelada corta	= 2000 lb	1 tonelada métrica	= 1.102 tonelada corta*

*Estos factores de conversión, a diferencia de los otros que aparecen en la tabla, son inexactos. Estos se dan hasta cuatro cifras significativas, lo cual de ordinario es suficiente.

1.9 Método del factor unitario (análisis dimensional)

Muchos procesos físicos y químicos pueden describirse mediante relaciones numéricas. En efecto, casi todas las ideas más útiles en ciencia deben recibir tratamiento matemático. En química se miden y se calculan muchas cosas, por lo que debemos entender cómo se utilizan los números. Dos aspectos de los números son: 1) la notación de números muy grandes o muy pequeños (notación científica) y 2) la indicación de que también conocemos los números que estamos utilizando (cifras significativas). Llevará a cabo muchos cálculos con calculadoras. Consulte el apéndice A para encontrar una revisión acerca de la notación científica y las cifras significativas, así como algunas instrucciones respecto del uso de calculadoras electrónicas. En esta sección revisaremos algunas habilidades para resolver problemas.

▶ No tendría sentido decir que la longitud de una pieza de tela es de 4.7: debemos especificar las unidades junto con este número; por ejemplo, 4.7 metros, 4.7 pies o 4.7 pulgadas.

El valor numérico de una medición *siempre* debe llevar unidades, ya sea que estemos escribiendo acerca de la cantidad, hablando de ella o utilizándola en cálculos.

Multiplicar por la unidad (por uno) no modifica el valor de una expresión. Si representamos al "uno" en forma adecuada, pueden efectuarse muchas conversiones justo "multiplicando por uno". Este método para efectuar cálculos recibe el nombre de **análisis dimensional**, **método del factor explicitado** o **método del factor unitario**. No importa el nombre que le demos: es una herramienta matemática a prueba de principiantes.

Los **factores unitarios** pueden constituirse con dos términos cualesquiera que describan "cantidades" iguales o equivalentes de lo que estemos considerando. Por ejemplo, por definición, 1 pie es exactamente igual a 12 pulgadas. Podemos escribir una ecuación que muestra esta igualdad:

$$1 \text{ pie} = 12 \text{ pulg}$$

Dividiendo ambos miembros entre 1 pie obtenemos

$$\frac{1 \cancel{\text{pie}}}{1 \cancel{\text{pie}}} = \frac{12 \text{ pulg}}{1 \text{ pie}} \quad \text{o} \quad 1 = \frac{12 \text{ pulg}}{1 \text{ pie}}$$

El factor (la fracción) 12 pulg/1 pie es un factor unitario porque el numerador y el denominador describen la misma distancia. Si dividimos la ecuación original entre 12 pulg, obtenemos 1 = 1 pie/12 pulg: otro factor unitario recíproco del primero. *El recíproco de cualquier factor unitario también es un factor unitario*. En otras palabras, dividir una cantidad entre la misma cantidad siempre da como resultado la unidad.

En el sistema inglés podemos escribir factores unitarios como los siguientes

▶ A menos que se indique otra cosa, una "ton" se refiere a una "tonelada corta": 2000 lb. También existe la "tonelada larga", que equivale a 2240 lb, y la tonelada métrica, que equivale a 1000 kg.

$$\frac{1 \text{ yd}}{3 \text{ pie}}, \frac{1 \text{ yd}}{36 \text{ pulg}}, \frac{1 \text{ mi}}{5280 \text{ pie}}, \frac{4 \text{ qt}}{1 \text{ gal}}, \frac{2000 \text{ lb}}{1 \text{ ton}}$$

El recíproco de estos factores unitarios también es un factor unitario. Los precios de los artículos que se venden en tiendas al menudeo también son factores unitarios; por ejemplo, 39 centavos de dólar/lb y $3.98/galón. Cuando las cantidades de un factor unitario provienen de definiciones, la unidad tiene un número ilimitado (infinito) de cifras significativas. Por ejemplo, si compra 8 botellas de 1 galón de algo cuyo precio es de $3.98 dólares/galón, el costo total sería de 8 × $3.98 = $31.84 y quien las vende no redondearía a $31.80, mucho menos a $30.00.

En ciencia, todos los números tienen unidades. ¿Qué significa 12? Por lo común indicamos las unidades pertinentes, como 12 huevos, 12 personas. En el método del factor unitario, las unidades guían paso a paso nuestros cálculos, porque todas las unidades se cancelan, salvo las del resultado deseado.

Ejemplo 1.3 Factores unitarios

Exprese en pulgadas 1.47 millas.

Estrategia

Primero, escribimos las unidades que queremos conocer, precedidas por un signo de interrogación. A continuación igualamos lo que tenemos como datos.

$\underline{?}$ pulgadas = 1.47 millas

En seguida seleccionamos los factores unitarios para convertir las unidades dadas (millas) en las unidades deseadas (pulgadas):

millas ⟶ pies ⟶ pulgadas

▶ Relacionamos *a*) millas a pies y luego *b*) pies a pulgadas.

Respuesta

$$\underline{?}\text{ pulg} = 1.47\ \cancel{\text{mi}} \times \frac{5280\ \cancel{\text{pie}}}{1\ \cancel{\text{mi}}} \times \frac{12\text{ pulg}}{1\ \cancel{\text{pie}}} = 9.31 \times 10^4\text{ pulg}$$ (en la calculadora se obtiene 93139.2)

Advierta que millas y pies se cancelan y sólo se conserva la unidad deseada: pulgadas. De este modo no existe ambigüedad en cuanto a la manera de escribir los factores unitarios. La respuesta tiene tres cifras significativas porque en 1.47 mi hay tres cifras significativas.

ANALICE

Los factores de conversión dan las unidades correctas (pulgadas). Una pulgada es mucho más corta que una milla, por lo que tiene sentido que el número de pulgadas sea mucho mayor que el número de millas. La cancelación de unidades se omitirá en el resto del libro, pero puede serle útil continuar cancelando unidades.

Sugerencia para resolver problemas Cifras significativas

¿Cómo afectan las cantidades definidas a las cifras significativas? Toda cantidad que proceda de una *definición* es exacta; esto es, se sabe que tiene un número ilimitado de cifras significativas. En el ejemplo 1.3, las cantidades 5280 pies, 1 mi, 12 pulg y 1 pie provienen de definiciones, de suerte que éstas no limitan el número de cifras significativas de la respuesta.

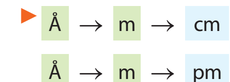
Sugerencia para resolver problemas ¡Piense en su respuesta!

Resulta útil que se haga la pregunta "¿Tiene sentido la respuesta?". En el ejemplo 1.3, la distancia es de más de una milla y esperamos que esta distancia sea de muchas pulgadas, de modo que una respuesta así no sería sorprendente. Suponga que por error multiplicamos por el factor unitario $\frac{1\text{ milla}}{5280\text{ pie}}$ y no nos dimos cuenta de que las unidades no se cancelaban en forma adecuada); la respuesta que obtendríamos sería 3.34×10^{-3} pulg (0.00334 pulg), por lo cual nos daríamos cuenta de que no tiene sentido.

En el sistema SI y en el sistema métrico, muchas medidas se relacionan entre sí mediante potencias de diez.

Ejemplo 1.4 Conversión de unidades

El Ångstrom (Å) es una unidad de longitud, 1×10^{-10} m, que brinda una escala conveniente para expresar el radio de los átomos, el cual suele expresarse en picómetros. El radio del átomo de fósforo es de 1.10 Å. Exprese esta distancia en centímetros y en picómetros.



Estrategia

Utilizamos las igualdades 1 Å = 1×10^{-10} m, 1 cm = 1×10^{-2} m, y 1 pm = 1×10^{-12} m para establecer los factores unitarios que permitan convertir 1.10 Å a las unidades buscadas.

Respuesta

$$\underline{?}\text{ cm} = 1.10\text{ Å} \times \frac{1 \times 10^{-10}\text{ m}}{1\text{ Å}} \times \frac{1\text{ cm}}{1 \times 10^{-2}\text{ m}} = 1.10 \times 10^{-8}\text{ cm}$$

$$\underline{?}\text{ pm} = 1.10\text{ Å} \times \frac{1.0 \times 10^{-10}\text{ m}}{1\text{ Å}} \times \frac{1\text{ pm}}{1 \times 10^{-12}\text{ m}} = 1.10 \times 10^{2}\text{ pm}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 36.

ANALICE

Todos los factores unitarios en el ejemplo 1.4 son números exactos. Un cm es más grande que un Å, de tal manera que el número en cm es menor que el número en Å. Un pm es más corto que un Å, de tal manera que el número en pm es más grande que el número en Å.

Ejemplo 1.5 Cálculo de volúmenes

Suponiendo que el átomo de fósforo es esférico, calcule su volumen en Å^3, cm^3 y nm^3. La fórmula para calcular el volumen de una esfera es $V = (\frac{4}{3})\pi r^3$. Véase el ejemplo 1.4.

Estrategia

Utilizamos los resultados del ejemplo 1.4 para calcular cada volumen en las unidades buscadas.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{Å}^3 = \left(\frac{4}{3}\right)\pi(1.10\ \text{Å})^3 = \boxed{5.38\ \text{Å}^3}$$

$$\underline{?}\ \text{cm}^3 = \left(\frac{4}{3}\right)\pi(1.10 \times 10^{-8}\ \text{cm})^3 = \boxed{5.58 \times 10^{-24}\ \text{cm}^3}$$

$$\underline{?}\ \text{nm}^3 = \left(\frac{4}{3}\right)\pi(1.10 \times 10^{-1}\ \text{nm})^3 = \boxed{5.58 \times 10^{-3}\ \text{nm}^3}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 38.

ANALICE

$1\ \text{Å} = 10^{-10}\ \text{m} = 10^{-8}\ \text{cm}$

Asegúrese de elevar al cubo cada unidad de distancia, así como su magnitud.

Ejemplo 1.6 Conversión de masas

La masa de una muestra de oro es de 0.234 mg. Convierta esta masa en gramos y kilogramos.

Estrategia

Utilizamos las relaciones 1 g = 1000 mg y 1 kg = 1000 g para constituir los factores unitarios.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g} = 0.234\ \text{mg} \times \frac{1\ \text{g}}{1000\ \text{mg}} = \boxed{2.34 \times 10^{-4}\ \text{g}}$$

$$\underline{?}\ \text{kg} = 2.34 \times 10^{-4}\ \text{g} \times \frac{1\ \text{kg}}{1000\ \text{g}} = \boxed{2.34 \times 10^{-7}\ \text{kg}}$$

De nuevo, en este ejemplo intervienen únicamente factores unitarios que tienen números exactos.

ANALICE

Todos los factores unitarios en este ejemplo son números exactos. Las unidades de las respuestas son correctas. Un gramo corresponde a una masa más grande que un miligramo, de tal manera que la masa expresada en g debe ser menos que la masa expresada en mg. Un kilogramo es aún mayor, de tal manera que la masa expresada en kg debe ser aún más pequeña.

Sugerencia para resolver problemas Conversión entre unidades de los sistemas SI y métrico

Los sistemas de unidades SI y métrico se basan en potencias de diez, lo cual significa que la conversión de unidades *en* estos sistemas puede efectuarse con sólo recorrer el punto decimal. Por ejemplo, en la conversión de miligramos a gramos del ejemplo 1.6, el punto decimal sólo tuvo que recorrerse tres lugares a la *izquierda*. ¿Cómo advertir que tenemos que recorrerlo a la izquierda? Sabemos que el gramo es una unidad más grande que el miligramo, de modo que los gramos de una masa dada debe ser un número menor que en miligramos. Luego de que haya efectuado muchas de estas conversiones utilizando factores unitarios, es probable que comience a usar atajos. Antes de efectuar la conversión, piense siempre en la respuesta que va a obtener, para ver si la cantidad debe ser más grande o más pequeña luego de realizarla.

La unidad elevada a *cualquier* potencia siempre es 1. *Todo* factor unitario elevado a una potencia sigue siendo un factor unitario, como se muestra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 1.7 Conversión de volúmenes

Un litro tiene exactamente 1000 cm^3. ¿Cuántas pulgadas cúbicas hay en 1000 cm^3?

Estrategia

Se multiplica por el factor unitario $\frac{1 \text{ pulg}}{2.54 \text{ cm}}$ para convertir cm a pulg. Aquí requerimos el *cubo* de este factor unitario.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ pulg}^3 = 1000 \text{ cm}^3 \times \left(\frac{1 \text{ pulg}}{2.54 \text{ cm}}\right)^3 = 1000 \text{ cm}^3 \times \frac{1 \text{ pulg}^3}{16.4 \text{ cm}^3} = 61.0 \text{ pulg}^3$$

▶ Suponga que se comienza con la igualdad

1 pulg = 2.54 cm

Se puede llevar a cabo la misma operación en ambos lados de la ecuación. Vamos a elevar al cubo ambos lados:

$$(1 \text{ pulg})^3 = (2.54 \text{ cm})^3 = 16.4 \text{ cm}^3$$

por lo que la cantidad

$$\left(\frac{1 \text{ pulg}}{2.54 \text{ cm}}\right)^3$$

es un factor unitario.

El ejemplo 1.7 muestra que un factor unitario *elevado al cubo* sigue siendo un factor unitario.

Ejemplo 1.8 Conversión de energía

Una unidad de energía común es el erg. Convierta 3.74×10^{-2} erg en las unidades SI de energía: joules y kilojoules. Un erg es exactamente igual a 1×10^{-7} joules (J).

Estrategia

La definición que relaciona ergs y joules se usa para generar el factor unitario necesario. En la segunda conversión se utiliza un factor unitario basado en la definición del prefijo *kilo*-.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ J} = 3.74 \times 10^{-2} \text{ erg} \times \frac{1 \times 10^{-7} \text{ J}}{1 \text{ erg}} = 3.74 \times 10^{-9} \text{ J}$$

$$\underline{?} \text{ kJ} = 3.74 \times 10^{-9} \text{ J} \times \frac{1 \text{ kJ}}{1000 \text{ J}} = 3.74 \times 10^{-12} \text{ kJ}$$

A NALICE

El erg es una unidad de energía más pequeña que el joule (o que un kilojoule, que es aún más grande que el joule), de tal manera que la energía expresada en J o en kJ debe ser más pequeña que cuando se expresa en ergs.

Las conversiones entre los sistemas inglés y SI (métrico) se llevan a cabo en forma conveniente utilizando el método del factor unitario. En la tabla 1.8 aparecen algunos factores de conversión. Recordemos los siguientes

longitud	1 pulg = 2.54 cm (exactamente)
masa y peso	1 lb = 454 g (cerca del nivel del mar)
volumen	1 cuarto = 0.964 L o 1 L = 1.06 cuartos

▶ Relacionamos

***a*)** galones a cuartos, después
***b*)** cuartos a litros, y después
***c*)** litros a mililitros.

Ejemplo 1.9 Conversiones inglesas-métricas

Exprese 1.0 galón en mililitros.

Estrategia

Preguntamos $\underline{?}$ mL = 1.0 gal y multiplicamos por los factores pertinentes.

galones → cuartos → litros → mililitros

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mL} = 1.0 \text{ gal} \times \frac{4 \text{ qt}}{1 \text{ gal}} \times \frac{1 \text{ L}}{1.06 \text{ cuarto}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} = 3.8 \times 10^3 \text{ mL}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 40.

A NALICE

Un mililitro equivale a un volumen más pequeño que un litro, que es prácticamente lo mismo que un cuarto; un cuarto equivale a un volumen más pequeño que un galón. Por lo tanto, tiene sentido que el volumen expresado en mililitros sea mayor que el volumen expresado en galones.

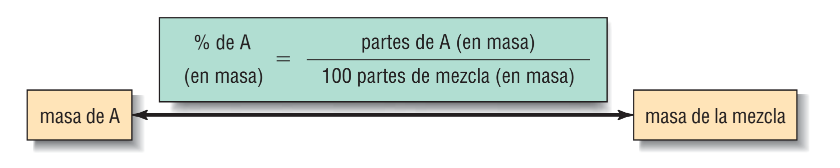
El hecho de que todas las unidades se cancelen para obtener la unidad buscada, mililitros, indica que utilizamos los factores unitarios correctos. Los factores 4 cuartos/1 gal y 1000 mL/L sólo tienen números exactos. El factor 1 L/1.06 cuartos tiene tres cifras significativas. Como 1.0 gal sólo tiene dos cifras significativas, la respuesta sólo tiene dos.

Los ejemplos 1.3 a 1.9 demuestran que multiplicar por uno o más factores de conversión modifica las unidades o el número de unidades, pero no la cantidad que estamos calculando.

1.10 Porcentaje

Solemos utilizar porcentajes para describir en términos cuantitativos un total y las partes que lo componen. En la tabla 1.4 describimos las cantidades de elementos presentes en términos de porcentaje de cada elemento.

Los porcentajes pueden tratarse como factores unitarios. En toda mezcla que contenga la sustancia A,



Si decimos que una muestra contiene el 24.4% de carbono en masa, debemos entender que en 100 partes (exactamente) en masa de muestra, 24.4 partes en masa son de carbono. Esta relación puede expresarse en forma de dos factores unitarios:

$$\frac{24.4 \text{ partes de carbono}}{100 \text{ partes de muestra}} \quad \text{o} \quad \frac{100 \text{ partes de muestra}}{24.4 \text{ partes de carbono}}$$

Esta relación puede expresarse en términos de gramos de carbono por cada 100 gramos de muestra, libras de carbono por 100 libras de muestra o cualquier otra unidad de masa o peso. En el ejemplo siguiente se presenta el uso del análisis dimensional donde intervienen porcentajes.

Seis materiales con densidades diferentes. Las capas líquidas son gasolina (*arriba*), agua (*en medio*), y mercurio (*abajo*). Un corcho flota en gasolina. Un pedazo de madera se hunde en la gasolina, pero flota en agua. El cobre se hunde en el agua, pero flota en mercurio.

© Charles Steele

Ejemplo 1.10 Porcentaje

Una moneda contiene el 97.6% de zinc y el 2.4% de cobre. La masa de una de esas monedas es de 1.494 g. ¿Cuántos gramos de zinc contiene la moneda?

Estrategia

A partir del dato de porcentaje dado, podemos establecer el factor unitario que necesitamos

$$\frac{97.6 \text{ g zinc}}{100 \text{ g de muestra}}$$

Respuesta

$$\underline{?} \text{ g de zinc} = 1.494 \text{ g de muestra} \times \frac{97.6 \text{ g de zinc}}{100 \text{ g de muestra}} = 1.46 \text{ g de zinc}$$

Las tres cifras significativas del 97.6% determinan las tres cifras significativas del resultado. Como la definición de porcentaje implica *exactamente* 100 partes, se sabe que el número 100 tiene un número infinito de cifras significativas. El valor del "97.6% de zinc" nos indica que casi la totalidad de la moneda es de zinc; por lo tanto, la masa del zinc presente es ligeramente más pequeña que la masa total de la moneda.

Ahora debe resolver los ejercicios 67 y 68.

1.11 Densidad absoluta y densidad relativa (gravedad específica)

En ciencia utilizamos muchos términos que comprenden combinaciones de unidades diferentes. Dichas magnitudes pueden considerarse como factores unitarios que pueden usarse en conversiones entre estas unidades. La **densidad** de una muestra de materia se define como la masa por unidad de volumen de dicha muestra.

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad \text{o} \quad D = \frac{m}{V}$$

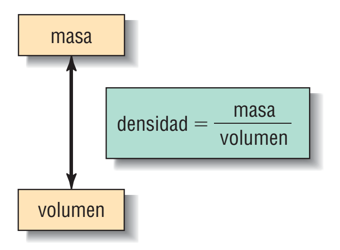
Tabla 1.9 Densidad de sustancias comunes*

Sustancia	Densidad (g/cm³)	Sustancia	Densidad (g/cm³)
hidrógeno (gas)	0.000089	arena*	2.32
dióxido de carbono (gas)	0.0019	aluminio	2.70
corcho*	0.21	hierro	7.86
madera de roble*	0.71	cobre	8.92
alcohol etílico	0.789	plata	10.50
agua	1.00	plomo	11.34
magnesio	1.74	mercurio	13.59
sal de mesa	2.16	oro	19.30

*Se incluyeron materiales comunes como corcho, madera de roble y arena para tener un punto de referencia conocido. *No* son elementos o compuestos puros, como las demás sustancias de la lista.

▶ Los valores de densidad están dados a temperatura ambiente y *una atmosfera* de presión: la presión atmosférica promedio a nivel del mar. La densidad de sólidos y líquidos cambia muy poco, pero la de los gases cambia en forma notable con los cambios de temperatura y presión.

La densidad puede usarse para distinguir dos sustancias o ayudar a identificar una en particular. Suele expresarse en g/cm³ o g/mL para líquidos y sólidos, y g/L para los gases. Estas unidades también pueden expresarse como $g \cdot cm^{-3}$, $g \cdot mL^{-1}$ o $g \cdot L^{-1}$, respectivamente. En la tabla 1.9 se da la densidad de algunas sustancias y materiales.



La propiedad intensiva *densidad* es la relación entre dos propiedades extensivas: *masa* y *volumen*.

Ejemplo 1.11 Densidad, masa, volumen

Una muestra de 47.3 mL de alcohol etílico (etanol) tiene una masa de 37.32 g. Calcule su densidad.

Estrategia

Utilizamos la definición de densidad.

Respuesta

$$D = \frac{m}{V} = \frac{37.32 \text{ g}}{47.3 \text{ mL}} = 0.789 \text{ g/mL}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 44.

La masa en gramos es un número menor que el del volumen en mililitros. Por lo tanto, la densidad en g/mL debe ser menor que uno.

Ejemplo 1.12 Densidad, masa, volumen

En una reacción química se necesitan 116 g de etanol. ¿Qué volumen de líquido debe medir?

Estrategia

En el ejemplo 1.11 calculamos la densidad del etanol. Aquí nos dan la masa, m, de una muestra de etanol. Así conocemos los valores de D y m de la relación

$$D = \frac{m}{V}$$

De esta relación despejamos V, sustituimos los valores que conocemos y efectuamos las operaciones pertinentes. Como alternativa podemos usar el método del factor unitario para resolver el problema.

Respuesta

La densidad del etanol es de 0.789 g/mL (consulte la tabla 1.9).

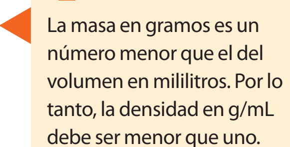
$$D = \frac{m}{V}, \quad \text{así} \quad V = \frac{m}{D} = \frac{116 \text{ g}}{0.789 \text{ g/mL}} = 147 \text{ mL}$$

De manera alternativa,

$$\underline{?} \text{ mL} = 116 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mL}}{0.789 \text{ g}} = 147 \text{ mL}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 46.

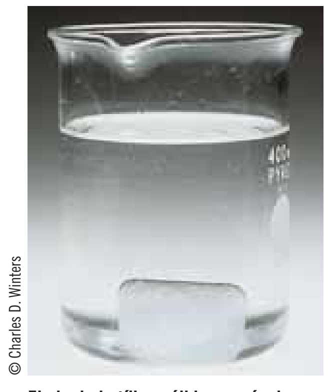
▶ Advierta que con la densidad constituimos dos factores unitarios. En este caso



La cancelación de unidades lleva a obtener las unidades finales correctas (mL). Una densidad menor que uno (0.789 g/mL) nos indica que un mL tiene una masa menor que un gramo. Por lo tanto, el número de mL que se necesitan debe ser numéricamente mayor que el número de gramos necesarios.

© Charles D. Winters

El hielo es ligeramente menos denso que el agua líquida; por lo tanto, el hielo flota en agua.


© Charles D. Winters

El alcohol etílico sólido es más denso que el alcohol etílico líquido. Esto sucede con prácticamente cualquier sustancia conocida.

Ejemplo 1.13 Conversión de unidades

Exprese la densidad del mercurio en lb/pie^3.

Estrategia

La densidad del mercurio es de 13.59 g/cm^3 (consulte la tabla 1.9). Para convertir este valor en el que buscamos, podemos emplear los factores unitarios que constituimos a partir de los factores de conversión de la tabla 1.8.

Respuesta

$$\frac{?\ \text{lb}}{\text{pie}^3} = 13.59\ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1\ \text{lb}}{453.6\ \text{g}} \times \left(\frac{2.54\ \text{cm}}{1\ \text{pulg}}\right)^3 \times \left(\frac{12\ \text{pulg}}{1\ \text{pie}}\right)^3 = 848.4\ \text{lb/pie}^3$$

¡Se necesitaría una persona muy fuerte para levantar un pie cúbico de mercurio!

ANALICE

Los factores unitarios llevan a la respuesta correcta. Recuerde elevar al cubo las unidades de longitud para convertirlas en unidades de volumen.

▶ Tanto la densidad como la densidad relativa (gravedad específica) son propiedades intensivas; esto es, no dependen del tamaño de la muestra. La densidad relativa es un número adimensional.

La **densidad relativa (gravedad específica)**, D_r, de una sustancia es la relación entre su densidad y la densidad del agua, ambas a la misma temperatura.

$$\text{Dens. rela.} = \frac{D_{\text{sustancia}}}{D_{\text{agua}}}$$

La densidad del agua es de 1.000 g/mL a 3.98 °C, temperatura a la cual la densidad del agua es la máxima. Sin embargo, la variación de la densidad del agua con los cambios de temperatura es lo suficientemente pequeña que podemos usar 1.00 g/mL hasta 25 °C, sin cometer errores significativos en nuestros cálculos.

Ejemplo 1.14 Densidad, densidad relativa

La densidad de la sal de mesa es de 2.16 g/mL a 20 °C. Calcule su densidad relativa.

Estrategia

Utilizamos la definición anterior de densidad relativa. El numerador y el denominador tienen las mismas unidades; por lo tanto, el resultado es adimensional.

Respuesta

$$\text{Dens. rela.} = \frac{D_{\text{sal}}}{D_{\text{agua}}} = \frac{2.16\ \text{g/mL}}{1.00\ \text{g/mL}} = 2.16$$

ANALICE

El ejemplo 1.14 demuestra que la densidad absoluta y la densidad relativa de una sustancia son numéricamente iguales a temperatura ambiente si la densidad se expresa en g/mL (o en g/cm^3).

En las etiquetas de las soluciones comerciales de ácidos vienen impresos los datos de densidad relativa y porcentaje en masa de ácido en solución. Con esta información, se puede calcular la cantidad de ácido de un volumen dado de solución.

Ejemplo 1.15 Densidad relativa, volumen, porcentaje en masa

El ácido de los acumuladores de automóvil se compone del 40.0% de ácido sulfúrico, H_2SO_4, y el 60.0% de agua, en masa. Su densidad relativa es de 1.31. Calcule la masa de H_2SO_4 puro que hay en 100.0 mL de esta solución ácida.

Estrategia

Los porcentajes están dados en masa, así que primero convertimos 100.0 mL de solución (soln) de ácido en masa. Para hacerlo necesitamos el dato de densidad. Ya demostramos que el valor de la densidad y de la densidad relativa es igual a 20 °C porque la densidad del agua es de 1.00 g/mL. Usamos la densidad como factor unitario para convertir el volumen de solución dado en masa de solución. Por último, utilizamos el porcentaje en masa para convertir la masa de solución en masa de ácido.

Respuesta

A partir del valor de densidad relativa, podemos escribir

$$\text{Densidad} = 1.31\,\text{g/mL}$$

La solución tiene el 40.0% de H_2SO_4 y el 60.0% de H_2O, en masa. Con esta información podemos establecer el factor unitario deseado:

$$\frac{40.0\text{ g de }H_2SO_4}{100\text{ g de soln}} \longrightarrow \text{debido a que 100 g de solución contienen 40 g de } H_2SO_4$$

Ahora podemos resolver el problema

$$\underline{?}\ H_2SO_4 = 100.0\text{ mL soln} \times \frac{1.31\text{ g de soln}}{1\text{ mL de soln}} \times \frac{40.0\text{ g de }H_2SO_4}{100\text{ g de soln}} = 52.4\text{ g de }H_2SO_4$$

Ahora debe resolver el ejercicio 52.

NALICE

El uso cuidadoso de los factores unitarios ayuda a sentar las bases para resolver el ejemplo 1.15.

1.12 Calor y temperatura

En la sección 1.1 aprendió que el calor es una forma de energía; también que las muchas formas de energía pueden interconvertirse y que en procesos químicos la energía química se convierte en calor, y viceversa. La cantidad de calor que se consume (*endotérmico*) o que se desprende (*exotérmico*) en un proceso nos da mucha información acerca de éste. Por esta razón, es importante que seamos capaces de medir la intensidad del calor.

La **temperatura** mide la intensidad del calor: "lo caliente" o "lo frío" de un cuerpo. Un trozo de metal a 100 °C se siente caliente cuando lo tocamos, en tanto que un cubo de hielo a 0 °C se siente frío. ¿Por qué? Porque la temperatura del metal es más alta, y la del cubo de hielo, más baja que la de nuestro cuerpo. El **calor** es una forma de energía *que siempre fluye de manera espontánea de un cuerpo más caliente a un cuerpo más frío;* nunca fluye en dirección inversa.

La temperatura puede medirse con termómetros de mercurio. Un termómetro de mercurio se compone de un reservorio de mercurio unido a la base abierta de un tubo capilar de vidrio que se prolonga hacia arriba. El mercurio se expande mucho más que otros líquidos conforme aumenta su temperatura. A medida que se expande, podemos observar su ascenso por la columna evacuada.

Anders Celsius (1701-1744), un astrónomo sueco, inventó la escala de temperatura Celsius, a la que primero se le dio el nombre de centígrada. Cuando introducimos un termómetro Celsius a un vaso de precipitados que tiene hielo picado y agua, el nivel del mercurio queda fijo exactamente en 0 °C: el punto de referencia inferior. Dentro de un vaso de precipitados con agua hirviente a una atmosfera de presión, el nivel del mercurio queda fijo exactamente en 100 °C: el punto de referencia superior. Hay cien partes iguales entre esos dos niveles de mercurio. Estos corresponden a un intervalo de 100 grados entre el punto de fusión del hielo y el punto de ebullición del agua a una atmosfera. En la figura 1.19 se muestra cómo se establecieron las marcas de temperatura entre los puntos de referencia.

En Estados Unidos, la temperatura suele medirse en la escala de temperatura que inventó Gabriel Fahrenheit (1686-1736), un fabricante de instrumentos alemán.

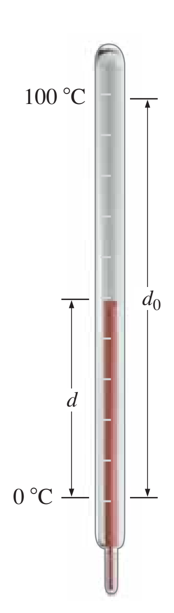


Figura 1.19 A una lectura de 45 °C en un termómetro de mercurio, d es igual a $0.45d_0$, donde d_0 es la distancia del nivel de mercurio a 0 °C al nivel a 100 °C.

En esta escala, los puntos de fusión y de ebullición del agua ahora se definen como 32 °F y 212 °F, respectivamente. En el trabajo científico, la temperatura suele expresarse en la escala **Kelvin** (absoluta) de temperatura. Como veremos en la sección 12.5, el punto cero de la escala de temperatura Kelvin se determinó a partir del comportamiento observado de toda la materia.

En la figura 1.20 se ilustra la relación entre las tres escalas de temperatura. Entre el punto de congelación del agua y el punto de ebullición del agua hay 100 grados (°C o K, respectivamente) en las escalas Celsius y Kelvin. Por lo tanto, el "grado" es del mismo tamaño en las escalas Celsius y Kelvin. Sin embargo, cada temperatura Kelvin tiene 273.15 unidades más que la temperatura Celsius correspondiente. La relación entre estas dos escalas es:

▶ Por lo común, redondeamos 273.15 a 273.

$$\underline{?}\ \mathrm{K} = {}^\circ\mathrm{C} + 273.15^\circ \qquad \text{o} \qquad \underline{?}\ {}^\circ\mathrm{C} = \mathrm{K} - 273.15^\circ$$

En el sistema SI, el símbolo de "grados Kelvin" es K (en lugar de °K) y su nombre es **kelvin**.

Todo *cambio* de temperatura tiene el mismo valor numérico en las escalas Celsius o Kelvin. Por ejemplo, un cambio de 25 °C a 59 °C representa un *cambio* de 34 grados Celsius. En la conversión de estos a la escala Kelvin, el mismo cambio se expresa como (273 + 25) = 298 K a (59 + 273) = 332 K o un *cambio* de 34 kelvins.

Si comparamos las escalas Fahrenheit y Celsius, encontramos que los intervalos entre los mismos puntos de referencia son de 180 grados Fahrenheit y 100 grados Celsius, respectivamente. Por lo tanto, un grado Fahrenheit debe ser más pequeño que un grado Celsius. Se necesitan 180 grados Fahrenheit para cubrir el mismo *intervalo* de temperatura de 100 grados Celsius. A partir de esta información podemos establecer los factores unitarios de los *cambios* de temperatura:

▶ Los números en estas relaciones son números *exactos*; por lo tanto, no deben afectar el número de cifras significativas en el resultado calculado.

$$\frac{180\ {}^\circ\mathrm{F}}{100\ {}^\circ\mathrm{C}} \quad \text{o} \quad \frac{1.8\ {}^\circ\mathrm{F}}{1.0\ {}^\circ\mathrm{C}} \quad \text{y} \quad \frac{100\ {}^\circ\mathrm{C}}{180\ {}^\circ\mathrm{F}} \quad \text{o} \quad \frac{1.0\ {}^\circ\mathrm{C}}{1.8\ {}^\circ\mathrm{F}}$$

No obstante, los puntos de partida de las dos escalas son diferentes, de modo que *no podemos convertir* las temperaturas de una escala a la otra con sólo multiplicar por el factor unitario. Para convertir °F a °C debemos restar 32 grados Fahrenheit para llegar al punto cero de la escala Celsius (figura 1.20).

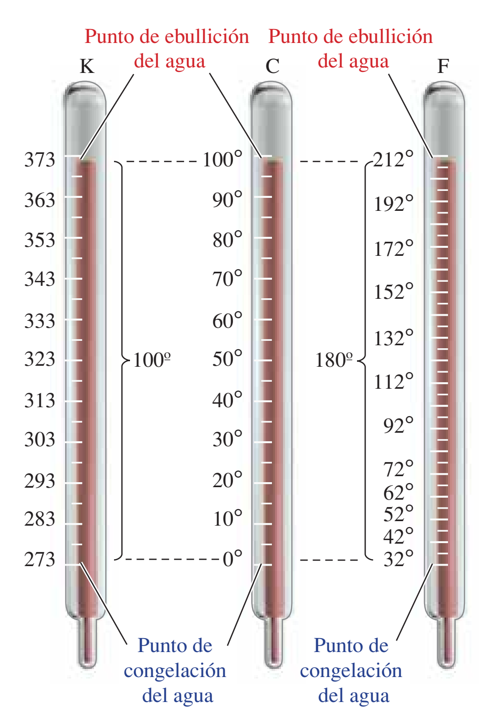


Figura 1.20 Relación entre las escalas de temperatura Kelvin, Celsius y Fahrenheit.

$$\underline{?}\ °C = \frac{1.0\ °C}{1.8\ °F}(x\ °F - 32\ °F) \quad o \quad \underline{?}\ °F = \left(x\ °C \times \frac{1.8\ °F}{1.0\ °C}\right) + 32\ °F$$

▶ Éstas suelen memorizarse en su forma abreviada:

$$°C = \frac{(°F - 32°)}{1.8}$$

$$°F = 1.8\ °C + 32°$$

Cualquiera de estas ecuaciones puede reordenarse para obtener la otra, de suerte que sólo necesita aprender una de ellas.

Ejemplo 1.16 Conversión de temperatura

Cuando la temperatura es de "100 °F a la sombra", hace calor. ¿Cuál es la temperatura en la escala Celsius?

Estrategia

Se utiliza la relación $\underline{?}\ °C = \frac{1.0\ °C}{1.8\ °F}(x\ °F - 32\ °F)$ para llevar a cabo la conversión deseada.

Respuesta

$$\underline{?}\ °C = \frac{1.0\ °C}{1.8\ °F}(100\ °F - 32\ °F) = \frac{1.0\ °C}{1.8\ °F}(68\ °F) = 38\ °C$$

▶ Una temperatura de 100 °F es de 38 °C.

Ejemplo 1.17 Conversión de temperatura

Cuando la temperatura absoluta es de 400 K, ¿cuál es la temperatura Fahrenheit?

Estrategia

Primero utilizamos la relación ? °C = K − 273° para convertir los kelvins a grados Celsius. A continuación efectuamos la conversión de grados Celsius a grados Fahrenheit.

Respuesta

$$\underline{?}\ °C = (400\ K - 273\ K)\frac{1.0\ °C}{1.0\ K} = 127\ °C$$

$$\underline{?}\ °F = \left(127\ °C \times \frac{1.8\ °F}{1.0\ °C}\right) + 32\ °F = 261\ °F$$

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

1.13 Transferencia de calor y medición del calor

Las reacciones químicas y los cambios físicos tienen lugar con desprendimiento de calor (**procesos exotérmicos**) o absorción de calor (**procesos endotérmicos**) en forma simultánea. La cantidad de calor que se transfiere en un proceso suele expresarse en joules o calorías.

La unidad SI de energía y trabajo es el **joule (J)**, que se define como 1 $kg \cdot m^2/s^2$. La energía cinética (EC) de un cuerpo de masa m que se mueve a la velocidad v está dada por $\frac{1}{2}mv^2$. Un objeto de 2 kg que se mueve a un metro por segundo tiene una EC $= \frac{1}{2}(2\ kg)(1\ m/s)^2 = 1\ kg \cdot m^2/s^2 = 1 J$. Le resultará más conveniente pensar en términos de la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C, que es igual a 4.184 J.

▶ En términos de energía eléctrica, un joule es igual a 1 watt · segundo. Por lo tanto, un joule es energía suficiente para que un foco de 10 watts esté encendido $\frac{1}{10}$ de segundo.

Una **caloría** se define como 4.184 J exactamente. La llamada "caloría grande", que se utiliza para indicar el contenido energético de los alimentos, es en realidad una kilocaloría, esto es, 1000 calorías. Aquí, casi todos los cálculos los haremos en joules.

El **calor específico** de una sustancia es la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de un gramo de sustancia un grado Celsius (también un kelvin) sin cambio de fase. En los cambios de fase (estado físico) se absorben o se liberan cantidades de energía relativamente grandes (véase la figura 1.5).

▶ La caloría se definió originalmente como la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C, a una atmosfera.

▶ El calor específico de una sustancia varía *muy poco* con la temperatura y la presión.

El calor específico de cada sustancia, una propiedad física, es diferente para las fases sólida, líquida y gaseosa de la sustancia. Por ejemplo, el calor específico del hielo es de 2.09 J/g · °C, cerca de 0 °C del agua pura es de 4.18 J/g · °C y del vapor de agua es de 2.03 J/g · °C cerca de 100 °C. El calor específico del agua es muy grande. En el apéndice E se proporciona una tabla de calores específicos.

$$\text{calor específico} = \frac{(\text{cantidad de calor en J})}{(\text{masa de la sustancia en gramos})\,(\text{cambio de temperatura en °C})}$$

Las unidades de calor específico son $\frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}$ o $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot °\text{C}^{-1}$.

La **capacidad calorífica** de un cuerpo es la cantidad de calor que se necesita para elevar su temperatura 1 °C. La capacidad calorífica de un cuerpo es su masa en gramos multiplicada por su calor específico. La capacidad calorífica se refiere a la masa de ese cuerpo en particular, de modo que sus unidades no incluyen a la masa. Las unidades son J/°C o $\text{J} \cdot °\text{C}^{-1}$.

▶ En este ejemplo calculamos la cantidad de calor necesario para preparar una taza de té caliente.

Ejemplo 1.18 Calor específico

¿Cuánto calor, en joules, se necesita para elevar la temperatura de 205 g de agua de 21.2 °C a 91.4 °C?

Estrategia

El calor específico de una sustancia es la cantidad de calor que se necesita para elevar 1 °C la temperatura de 1 g de sustancia.

$$\text{calor específico} = \frac{(\text{cantidad de calor en J})}{(\text{masa de la sustancia en g})\,(\text{cambio de temperatura en °C})}$$

Se puede reacomodar esta ecuación de tal manera que

(cantidad de calor) = (masa de sustancia)(calor específico)(cambio de temperatura)

En forma alternativa, podemos usar el enfoque del factor unitario.

Respuesta

$$\text{cantidad de calor} = (205\ \text{g})(4.18\ \text{J/g} \cdot °\text{C})(70.2\ °\text{C}) = 6.02 \times 10^4\ \text{J}$$

Por el enfoque del factor unitario

$$\text{cantidad de calor} = (205\ \text{g})\left(\frac{4.18\ \text{J}}{1\ \text{g} \cdot °\text{C}}\right)(70.2\ °\text{C}) = 6.02 \times 10^4\ \text{J} \quad \text{o} \quad 60.2\ \text{kJ}$$

Todas las unidades se cancelan, salvo los joules. Para enfriar 205 g de agua de 91.4 °C a 21.2 °C sería necesario eliminar la misma cantidad de calor: 60.2 kJ.

Ahora debe resolver los ejercicios 62 y 63.

Cuando se ponen en contacto dos objetos de diferente temperatura, el calor fluye del cuerpo caliente al cuerpo frío (figura 1.21). Esto continúa hasta que los dos tengan la misma temperatura. Entonces se dice que los dos objetos están en *equilibrio térmico*. El cambio de temperatura que experimenta cada objeto depende de la temperatura inicial y de la masa y calor específico de los dos materiales.

© Charles D. Winters

A El calor se transfiere del metal caliente al agua fría hasta que ambos igualan su temperatura.

B Entonces decimos que se establece un *equilibrio térmico.*

Figura 1.21 Un objeto caliente, como este cilindro de metal caliente, se coloca en agua fría.

Ejemplo 1.19 Calor específico

Un trozo de hierro de 588 gramos se calentó a 97.5 °C. En seguida se sumergió en 247 gramos de agua a 20.7 °C. Cuando se alcanzó el equilibrio térmico, la temperatura del agua y la del trozo de hierro fueron de 36.2 °C. Calcule el calor específico del hierro.

Estrategia

La cantidad de calor que gana el agua al pasar de 20.7 °C a 36.2 °C es igual a la cantidad de calor que perdió el hierro al pasar de 97.5 °C a 36.2 °C. Estas dos cantidades de calor pueden igualarse y se puede despejar el calor específico desconocido.

Respuesta

$$\text{cambio de temperatura del agua} = 36.2\ °\text{C} - 20.7\ °\text{C} = 15.5\ °\text{C}$$

$$\text{cambio de temperatura del hierro} = 97.5\ °\text{C} - 36.2\ °\text{C} = 61.3\ °\text{C}$$

$$\text{joules que gana el agua} = (247\ \text{g})\left(4.18\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)(15.5\ °\text{C})$$

Sea x = calor específico del hierro

$$\text{joules perdidos por el hierro} = (588\ \text{g})\left(x\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)(61.3\ °\text{C})$$

Igualamos estas dos cantidades y despejamos x.

$$(247\ \text{g})\left(4.18\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)(15.5\ °\text{C}) = (588\ \text{g})\left(x\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)(61.3\ °\text{C})$$

$$x = \frac{(247\ \text{g})\left(4.18\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}\right)(15.5\ °\text{C})}{(588\ \text{g})(61.3\ °\text{C})} = 0.444\ \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot °\text{C}}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 66.

► En los cálculos de calor específico, utilizamos la *magnitud* del cambio de temperatura (esto es, un número positivo). Por esta razón, restamos la temperatura baja de la alta en ambos casos.

El calor específico del hierro es mucho menor que el del agua.

$$\frac{\text{calor específico del hierro}}{\text{calor específico del agua}} = \frac{0.444\ \text{J/g} \cdot °\text{C}}{4.18\ \text{J/g} \cdot °\text{C}} = 0.106$$

La cantidad de calor que se necesita para elevar a 70.2 °C la temperatura de 205 g de hierro (como la calculamos para el agua en el ejemplo 1.18) es

$$\text{cantidad de calor} = (205\ \text{g})\left(\frac{0.444\ \text{J}}{\text{g}\cdot{}^{\circ}\text{C}}\right)(70.2\ {}^{\circ}\text{C}) = 6.39 \times 10^{3}\ \text{J o } 6.39\ \text{kJ}$$

Vemos que la cantidad de calor que se necesita para efectuar un cambio de temperatura dado en una cantidad dada de hierro es menor que para la misma cantidad de agua, en la misma proporción.

$$\frac{\text{joules que se necesitan para calentar 205 g de hierro a 70.2 °C}}{\text{joules que se necesitan para calentar 205 g de agua a 70.2 °C}} = \frac{6.39\ \text{kJ}}{60.2\ \text{kJ}} = 0.106$$

Podría no ser necesario efectuar cálculos explícitos cuando sólo estamos haciendo comparaciones cualitativas.

Ejemplo 1.20 Comparación de calores específicos

Agregamos la misma cantidad de calor a 10.0 g de cada una de las sustancias siguientes a 20.0 °C: agua líquida, $H_2O(\ell)$; mercurio líquido, $Hg(\ell)$; benceno líquido, $C_6H_6(\ell)$ y aluminio sólido, Al(s). Ordene de menor a mayor las muestras según su incremento de temperatura. Consulte en el apéndice E los datos necesarios.

Estrategia

Del apéndice E obtenemos el calor específico de estas sustancias. Cuanto mayor sea el calor específico de una sustancia, tanto más grande será la cantidad de calor que se necesite para que una masa dada de muestra eleve su temperatura. La sustancia de calor específico más bajo será la que experimente el mayor cambio de temperatura, y la de calor específico más grande experimentará el menor cambio de temperatura. *No es necesario calcular la cantidad de calor que se requiere para dar respuesta a esta pregunta.*

Respuesta

Los calores específicos que se obtienen en el apéndice E son:

Sustancia	Cal. esp. $\left(\frac{J}{g\cdot{}^{\circ}C}\right)$
$H_2O\,(\ell)$	4.18
$Hg\,(\ell)$	0.138
$C_6H_6\,(\ell)$	1.74
Al(s)	0.900

Orden de calores específicos del más alto al más bajo: $H_2O(\ell) > C_6H_6(\ell) > Al(s) > Hg(\ell)$. Agregar la misma cantidad de calor al mismo tamaño de muestra de estas sustancias hace que el cambio de temperatura sea el más bajo para el $H_2O(\ell)$ y el mayor para el $Hg(\ell)$. El orden de menor a mayor temperatura es

$$H_2O(\ell) < C_6H_6(\ell) < Al(s) < Hg(\ell)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 75.

TÉRMINOS CLAVE

Átomo Partícula más pequeña de un elemento que conserva su identidad química cuando se le somete a cambios químicos o físicos.

Calor Forma de energía que fluye entre dos muestras de materia debido a una diferencia en su temperatura.

Calor específico Cantidad de calor que se necesita para elevar un grado Celsius la temperatura de un gramo de sustancia.

Caloría Se define exactamente como 4.184 joules. Originalmente se definió como la cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C.

Cambio físico Cambio en el que una sustancia pasa de un estado físico a otro, sin que se formen sustancias de composición diferente.

Cambio químico Cambio en el que se forman una o más nuevas sustancias; se conoce también como *reacción química* o *reacción*.

Capacidad calorífica Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de un cuerpo un grado Celsius.

Cifras significativas Dígitos que indican la precisión de las mediciones. Dígitos de un número medido que sólo tiene incertidumbre en el último de ellos (consulte el apéndice A.4).

Compuesto Sustancia constituida por dos o más elementos en proporciones fijas. Los compuestos pueden descomponerse en sus elementos constitutivos.

Densidad Masa por unidad de volumen, $D = m/V$.

Densidad relativa (gravedad específica) Relación entre la densidad de una sustancia y la densidad del agua a la misma temperatura.

Elemento Sustancia que no puede descomponerse en otras más simples por medios químicos.

Endotérmico Describe procesos en los que se absorbe energía calorífica.

Energía Capacidad para realizar trabajo o transferir calor.

Energía cinética Energía que posee la materia en virtud de su movimiento.

Energía potencial Energía que posee la materia en virtud de su posición, condición o composición.

Exactitud Concordancia entre el valor medido con el valor correcto (consulte el apéndice A.4).

Exotérmico Describe procesos en los que se libera energía calorífica.

Factor unitario Factor en el que el numerador y el denominador están expresados en unidades distintas, pero que representan cantidades iguales o equivalentes. Multiplicar por un factor unitario es lo mismo que multiplicar por uno.

Joule Unidad de energía del sistema SI. Un joule es $1\ kg \cdot m^2/s^2$, que también es igual a 0.2390 cal.

Ley científica (natural) Enunciado general que se basa en el comportamiento observado de la materia, del que no se conocen excepciones.

Ley de la composición constante Véase *Ley de las proporciones definidas.*

Ley de la conservación de la energía La energía no puede crearse o destruirse en una reacción química o cambio físico; puede cambiar de una forma a otra.

Ley de la conservación de la materia No se detecta cambio alguno en la cantidad de materia durante una reacción química o un cambio físico.

Ley de la conservación de la materia y de la energía La cantidad combinada de materia y energía disponible en el universo es constante.

Ley de las proporciones definidas Las muestras diferentes de cualquier sustancia pura tienen los mismos elementos en la misma proporción en masa; también se conoce como *ley de la composición constante*.

Masa Medida de la cantidad de materia de un objeto. La masa suele medirse en gramos o kilogramos.

Materia Todo lo que tiene masa y ocupa espacio.

Mezcla Muestra de materia que se compone de cantidades variables de dos o más sustancias, cada una de las cuales conserva su identidad y propiedades.

Mezcla heterogénea Mezcla que no tiene propiedades ni composición uniformes en todas sus partes.

Mezcla homogénea Mezcla de composición y propiedades uniformes en todas sus partes.

Molécula Partícula más pequeña de un elemento o compuesto que tiene existencia independiente estable.

Número atómico Número de protones que hay en el núcleo de un átomo.

Peso Medida de la atracción gravitacional terrestre por un cuerpo.

Precisión Concordancia entre medidas repetidas de la misma cantidad (consulte el apéndice A.4).

Propiedad extensiva Propiedad que depende de la cantidad de materia en una muestra.

Propiedad física Véase *Propiedades.*

Propiedad intensiva Propiedad que es independiente de la cantidad de materia en una muestra.

Propiedad química Véase *Propiedades.*

Propiedades Características que describen muestras de materia. Las propiedades químicas son aquellas que se observan o se miden cuando la materia experimenta cambios químicos. Las propiedades físicas las presenta la materia sin cambios en la composición química.

Símbolo (de un elemento) Letra o grupo de letras que representa (identifica) a un elemento.

Sustancia Todo tipo de materia cuyos especímenes tienen la misma composición química y propiedades físicas idénticas.

Temperatura Medida de la intensidad del calor; esto es, lo caliente o lo frío que está una muestra u objeto.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Materia y energía

1. Defina las subdivisiones siguientes de la química: *a*) bioquímica; *b*) química analítica; *c*) geoquímica; *d*) química nuclear; *e*) química inorgánica. (*Sugerencia:* Sería conveniente que consultara un diccionario para contestar esta pregunta.)
2. Defina las subdivisiones siguientes de la química: *a*) química orgánica; *b*) química forense; *c*) fisicoquímica; *d*) química médica. (*Sugerencia:* Sería conveniente que consultara un diccionario para contestar esta pregunta).
3. Defina los términos siguientes y ejemplifíquelos en específico: *a*) materia; *b*) energía cinética; *c*) masa; *d*) proceso exotérmico; *e*) propiedad intensiva.
4. Defina los términos siguientes y ejemplifíquelos en específico: *a*) peso; *b*) energía potencial; *c*) temperatura; *d*) proceso endotérmico; *e*) propiedad extensiva.
5. Enuncie la ley de la conservación de la materia y de la energía y explique en qué difiere de la ley de la conservación de la materia y de la ley de la conservación de la energía.
6. Describa por qué se puede decir que los siguientes procesos son exotérmicos aun cuando se libera muy poco o casi nada de calor: *a*) la batería de una linterna se descarga; *b*) la producción de luz por una barra de luz activada.
7. Describa por qué puede decir que los siguientes procesos son exotérmicos aun cuando se libera muy poco o casi nada de calor: *a*) la producción de luz por una luz fluorescente; *b*) la producción de luz por un objeto que brilla en la oscuridad.
8. ¿Cuál de los siguientes procesos es exotérmico?, ¿Cuál es endotérmico? ¿Cómo puede saberlo? *a*) combustión; *b*) agua que se congela; *c*) hielo que se derrite; *d*) agua hirviendo; *e*) vapor que se condensa; *f*) papel que se quema.
9. ¿Cuál de los siguientes procesos es exotérmico? ¿Cuál es endotérmico? ¿Cómo puede saberlo? *a*) gasolina que se quema; *b*) helado congelándose; *c*) chocolate que se derrite; *d*) agua caliente que se enfría; *e*) vapor de agua que se condensa; *f*) quemar un cerillo.
10. Escriba la ecuación de Einstein y describa cómo puede utilizarse para relacionar el cambio de masa a energía en una reacción nuclear.

© Bettmann/Corbis

11. Enuncie las leyes siguientes y ejemplifíquelas: *a*) ley de la conservación de la materia; *b*) ley de la conservación de la energía; *c*) ley de la conservación de la materia y la energía.
12. La eficiencia de los motores eléctricos para convertir energía eléctrica en trabajo útil es menor que el 100%. ¿Por qué la eficiencia puede ser menor que el 100% sin que pierda validez la ley de la conservación de la energía?
13. Una bombilla de luz incandescente funciona debido al flujo de energía. ¿El foco de luz incandescente convierte toda la energía eléctrica en luz? Observe el funcionamiento de la bombilla de luz incandescente y explique lo que ocurre en términos de la ley de la conservación de la energía.

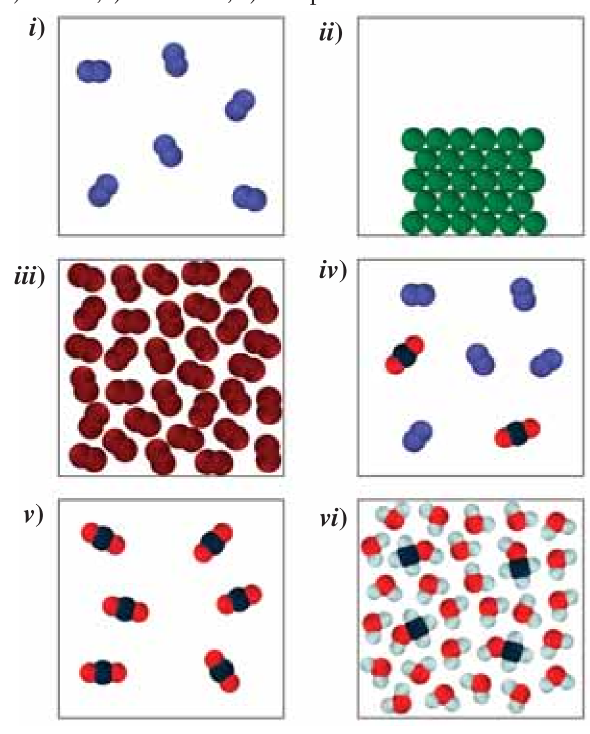
Estados de la materia

14. Mencione los tres estados de la materia y algunas de sus características. ¿En qué se asemejan y en qué difieren? Dibuje un modelo molecular que ejemplifique la diferencia de espacio entre moléculas en los estados gaseoso, líquido y sólido.
15. ¿Qué es una mezcla homogénea? ¿Cuáles de las sustancias siguientes son puras? ¿Cuáles de las mezclas siguientes son homogéneas? Explique sus respuestas: *a*) sal disuelta en agua; *b*) té y hielo; *c*) sopa de pollo y tallarines; *d*) lodo; *e*) gasolina; *f*) dióxido de carbono; *g*) helado de menta con chispas de chocolate.

© Danilo Calilung/Corbis

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

16. Defina con claridad y en forma concisa los términos siguientes. Cite dos ejemplos de cada uno: *a*) sustancia; *b*) mezcla, *c*) elemento; *d*) compuesto.



17. Los dibujos anteriores son representaciones moleculares de *a*) un elemento gaseoso; *b*) un compuesto gaseoso; *c*) una mezcla gaseosa homogénea; *d*) una solución líquida, *e*) un sólido; *f*) un líquido puro. Identifíquelos y dé ejemplos posibles. Explique sus respuestas.

18. Clasifique los materiales siguientes como elementos, compuestos o mezclas. Justifique su clasificación: *a*) gasolina; *b*) agua de la llave, *c*) carbonato de calcio; *d*) tinta de un bolígrafo; *e*) pasta dental; *f*) hoja de aluminio.

19. Qué experimentos utilizaría para:
   a) separar sal de agua?
   b) separar virutas de hierro de pequeños pedazos de plomo?
   c) separar azufre elemental de azúcar?

20. Una moneda de oro acuñada a principio de la década de 1900 tenía un área aparentemente sucia. La suciedad no pudo eliminarse al tratar de limpiarla con cuidado. Un examen riguroso de la moneda reveló que la “suciedad” de la moneda era en realidad cobre puro. ¿Es la mezcla de oro y cobre de esta moneda una mezcla homogénea o heterogénea?

Propiedades químicas y propiedades físicas

21. Señale la diferencia entre los pares de términos siguientes y dé dos ejemplos específicos de cada uno de ellos: *a*) propiedad química y propiedad física; *b*) propiedad intensiva y propiedad extensiva; *c*) cambio químico y cambio físico; *d*) masa y peso.

22. ¿Cuáles de las propiedades siguientes son químicas y cuáles físicas? *a*) Encender un cerillo genera una llama; *b*) un tipo de acero es muy duro y contiene el 95% de hierro, el 4% de carbono y el 1% de otros elementos; *c*) la densidad del oro es de 19.3 g/mL; *d*) el hierro se disuelve en ácido clorhídrico con desprendimiento de hidrógeno gaseoso; *e*) la lana de acero arde en aire; *f*) la refrigeración reduce la rapidez de maduración de la fruta.

© Randy Allbritton/Getty Images

23. Clasifique los procesos siguientes como físicos o químicos: *a*) oxidación de un clavo de hierro; *b*) fusión del hielo; *c*) quemar una astilla de madera; *d*) digestión de una papa horneada; *e*) solución de azúcar en agua.

24. A continuación se enlistan ocho observaciones. ¿Qué observaciones identifican a las propiedades químicas?
   a) El azúcar es soluble en agua.
   b) El agua hierve a 100 °C.
   c) La luz ultravioleta convierte el O_3 (ozono) a O_2 (oxígeno).
   d) El hielo es menos denso que el agua.
   e) El sodio metálico reacciona violentamente con el agua.
   f) El CO_2 no soporta la combustión.
   g) El cloro es un gas de color verde.
   h) Se requiere calor para derretir el hielo.

25. ¿Cuáles de los siguientes ejemplos muestran los conceptos de energía cinética y energía potencial? *a*) un automóvil que se mueve a 55 millas por hora; *b*) una liga estirada alrededor de un periódico; *c*) un galón de helado congelado; *d*) un cometa que se mueve en el espacio; *e*) una pelota de baloncesto que entra en el aro; *f*) el techo de una casa.

26. ¿Cuáles de los siguientes ejemplos presentan los conceptos de energía cinética y energía potencial? *a*) un automóvil en movimiento; *b*) un globo inflado; *c*) una pelota de beisbol justo en el momento en que la suelta el lanzador; *d*) una pila de linterna; *e*) un lago congelado; *f*) un automóvil que va recorriendo una carretera.

27. Se utilizan pinzas para mantener un cubo de azúcar sobre una flama. Cuando una porción del cubo comienza a quemarse, se remueve del fuego. Después de que se enfría, la porción del cubo de azúcar que se calentó es de color café y huele a quemado. Por medio de un análisis se descubre que el cubo ha perdido masa. ¿Es el cambio de color del azúcar un cambio físico o uno químico? Proponga una explicación para las observaciones anteriores.

28. Una muestra pesada de azufre amarillo se coloca en un matraz. Éste se calentó poco a poco por medio de un mechero Bunsen. La observación indica que, en apariencia,

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

no le pasa nada al azufre durante el calentamiento; no obstante, la masa del azufre es menor que antes del calentamiento y aparece un olor picante que antes de calentarlo no existía. Ofrezca una explicación de lo que causó el cambio de masa del azufre. ¿Es su hipótesis de la variación de la masa un cambio químico o uno físico?

© Charles D. Winters

Azufre

Mediciones y cálculos

29. Exprese los números siguientes en notación científica: *a*) 650; *b*) 0.0630; *c*) 8600 (considere que este número se midió a 10); *d*) 8600 (considere que este número se midió a 1); *e*) 16 000; *f*) 0.100010.

30. En las cantidades siguientes, subraye los ceros significativos, determine el número de cifras significativas de la cantidad y escriba la cantidad en notación científica: *a*) 423.006 mL; *b*) 0.001073040 g; *c*) 1081.2 libras.

31. ¿Cuáles de los números siguientes pueden ser exactos? ¿Por qué? *a*) 128 estudiantes; *b*) 7 carros de ferrocarril; *c*) $20 355.47; *d*) 25 lb de azúcar; *e*) 12.5 galones de combustible diesel; *f*) 5446 hormigas.

32. Escriba en su forma ordinaria los números exponenciales siguientes: *a*) 5.06×10^4; *b*) 4.060×10^{-4}; *c*) 16.10×10^{-2}; *d*) 0.206×10^{-3}; *e*) 9.000×10^4; *f*) 9.000×10^{-4}.

33. La circunferencia de un círculo está dada por πd, donde d es el diámetro del círculo. Calcule la circunferencia de un círculo cuyo diámetro es de 7.41 cm. Utilice el valor de $\pi = 3.141593$. (Escriba la respuesta con el número correcto de cifras significativas.)

34. Una caja tiene 252.56 cm de ancho, 18.23 cm de profundidad y 6.50 cm de altura. Calcule el volumen de la caja. (Escriba su respuesta con el número correcto de cifras significativas.)

35. Indique el múltiplo o fracción de 10 por la que una cantidad debe multiplicarse cuando está precedida de los prefijos siguientes. *a*) M; *b*) m; *c*) c; *d*) d; *e*) k; *f*) n.

36. Efectúe las conversiones siguientes: *a*) 453.4 m a km; *b*) 36.3 km a m; *c*) 487 kg a g; *d*) 1.32 L a mL; *e*) 55.9 dL a L; *f*) 6251 L a cm^3.

37. Exprese 5.38 centímetros en metros, milímetros, kilómetros y micrómetros.

38. Si el precio de la gasolina es de $3.119 dólares/galón, ¿cuál es el precio en centavos (de dólar) por litro?

39. Suponga que el tanque de gasolina de su automóvil tiene una capacidad de 14 galones y que el precio de la gasolina es de $0.861 dólares/L. ¿Cuánto le costaría llenar su tanque de gasolina?

40. Exprese *a*) 0.750 pies cúbicos en unidades de litros; *b*) 1.00 litro en unidades de pintas; *c*) millas por galón en kilómetros por litro.

41. La pantalla de una computadora portátil mide 8.25 pulg de ancho y 6.25 pulg de alto. Si esta computadora se vendiera en Europa, ¿cuáles serían las medidas métricas en cm de la pantalla que se utilizarían en las especificaciones de la computadora?

© Alex Wilson/Getty Images

42. Dos estudiantes llevan a cabo la misma reacción. Un estudiante obtuvo un rendimiento del 58.2%. El otro estudiante, utilizando un balance distinto, obtuvo un rendimiento del 56.474%. ¿Cuál es el porcentaje de rendimiento promedio entre ambos estudiantes? (Escriba su respuesta utilizando el número de cifras significativas adecuadas.)

43. Calcule la masa total de tres muestras que tienen masas de 10.25 g, 5.5654 g y 105.4 g. (Escriba su respuesta utilizando el número correcto de cifras significativas.)

44. Lleve a cabo cada uno de los siguientes cálculos y escriba su respuesta utilizando las unidades correctas y el número correcto de cifras significativas; *a*) 18 pintas × 1 cuarto/2 pintas; *b*) 55.0 millas por hora × 1.609 km/milla; *c*) 15.45 segundos + 2.2 segundos + 55 segundos.

45. ¿Cuál es la masa de una pieza de cobre rectangular de 24.4 cm × 11.4 cm × 7.9 cm? La densidad del cobre es de 8.92 g/cm^3.

46. Un cristal pequeño de sacarosa (azúcar de mesa) tenía una masa de 6.080 mg. Las dimensiones del cristal en forma de caja eran de 2.20 mm × 1.36 mm × 1.23 mm. ¿Cuál es la densidad de la sacarosa, expresada en g/cm^3?

47. El vinagre tiene una densidad de 1.0056 g/cm^3. ¿Cuál es la masa de tres litros de vinagre?

© Charles D. Winters

48. La densidad de la plata es de 10.5 g/cm^3. *a*) ¿Cuál es el volumen, en cm^3, de un lingote de plata con masa de 0.443 kg? *b*) Si esta muestra de plata es un cubo, ¿qué

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

longitud, en cm, tendría cada lado? *c*) ¿Cuál sería la longitud de cada lado en pulgadas?

49. ▲ La masa de un recipiente vacío es de 78.91 g y cuando se llena con agua es de 92.44 g. La densidad del agua es de 1.0000 g/cm^3. *a*) Calcule el volumen del recipiente. *b*) Cuando se llenó con un líquido desconocido, el recipiente tenía una masa de 88.42 g. Calcule la densidad del líquido desconocido.

50. ▲ El alambre suele venderse en carretes de libra de acuerdo con el número de calibre del alambre. ¿Cuántos metros hay en un carrete de 10 libras de alambre de aluminio de calibre 12? El alambre de calibre 12 tiene un diámetro de 0.08008 pulgadas. El aluminio tiene una densidad de 2.70 g/cm^3. ($V = \pi r^2 \ell$)

51. Una solución contiene el 40.0% de ácido acético (el componente característico del vinagre) en masa. La densidad de esta solución es de 1.049 g/mL a 20 °C. Calcule la masa de ácido acético puro que hay en 250.0 mL de esta solución a 20 °C.

52. Una solución que contiene el 40.0% de cloruro de hierro(III) en masa tiene una densidad de 1.149 g/mL. ¿Qué masa, en g, de cloruro de hierro(III) hay en 2.50 L de esta solución?

Transferencia de calor y medición del calor

53. Exprese *a*) 245 °C en K; *b*) 25.2 K en °C; *c*) −42.0 °C en °F; *d*) 110.0 °F en K.

54. Exprese *a*) 15 °F en °C; *b*) 32.6 °F en K; *c*) 328 K en °F; *d*) 11.3 °C en °F.

55. ¿Cuál temperatura es la más alta? *a*) 20 °C o 20 °F; *b*) 100 °C o 180 °F; *c*) 60 °C o 100 °F; *d*) −12 °C o 20 °F.

56. ▲ En la escala Réamur, ya en desuso, el agua se congela a 0 °R y hierve a 80 °R. *a*) Deduzca una ecuación que relacione esta escala con la Celsius. *b*) Deduzca una ecuación que relacione esta escala con la Fahrenheit. *c*) El mercurio es un metal líquido a temperatura ambiente y hierve a 356.6 °C (673.9 °F). ¿Cuál es el punto de ebullición del mercurio en la escala Réamur?

57. El punto de ebullición de gases licuados está muy debajo de la temperatura ambiente. En la escala Kelvin, el punto de ebullición de los gases siguientes es: He, 4.2 K; N_2, 77.4 K. Exprese estas temperaturas en las escalas Celsius y Fahrenheit.

58. Convierta la temperatura a la que se funden los metales siguientes a las escalas Celsius y Fahrenheit: Al, 933.6 K; Ag, 1235.1 K.

59. ¿En qué punto es la temperatura en °F exactamente el doble que en °C?

60. La temperatura media de un pastor alemán es de 102.0 °F. Exprese esta temperatura en *a*) kelvins y *b*) grados Celsius.

61. Calcule la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de 78.2 g de agua de 10 °C a 32.0 °C. El calor específico del agua es de 4.184 J/g·°C.

62. El calor específico del aluminio es de 0.895 J/g·°C. Calcule la cantidad de calor que se requiere para elevar la temperatura de 45.3 g de aluminio de 27.0 °C a 62.5 °C.

63. ¿Cuánto calor necesita eliminarse de 15.5 g de agua a 90.0 °C para que se enfríe a 38.2 °C?

64. ▲ En hogares donde se utiliza la energía solar como medio de calefacción, el calor se almacena en rocas durante el día y se libera durante la noche. *a*) Calcule la cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de 69.7 kg de roca de 25.0 °C a 41.0 °C. Suponga que las rocas son de piedra caliza; en esencia, carbonato de calcio puro. El calor específico del carbonato de calcio es de 0.818 J/g·°C. *b*) Suponga que cuando las rocas del inciso *a*) se enfrían a 30.0 °C, el calor liberado se usa para calentar 10 000 pies^3 (2.83×10^5 L) de aire de la casa, originalmente a 10.0 °C. Calcule la temperatura final del aire. El calor específico del aire es de 1.004 J/g·°C y su densidad es 1.20×10^{-3} g/mL.

65. ▲ Para calentar agua para preparar una taza de café se usa un calentador de inmersión pequeño. Queremos utilizarlo para calentar 236 mL de agua (una taza de té llena) de 25 °C a 85 °C en 2.00 min. ¿Cuál debe ser la rapidez de calentamiento del calentador, en kJ/min, para lograrlo? Omita el calor que consume la taza para calentarse. La densidad del agua es de 0.997 g/mL.

66. Cuando se introducen 50.0 g de metal a 75.0 °C a 100 g de agua a 15.0 °C, la temperatura del agua asciende a 18.3 °C. Calcule el calor específico del metal considerando que no hay pérdida de calor hacia los alrededores.

Ejercicios mixtos

67. La etiqueta de una muestra indica que contiene el 25.8% en masa de carbonato de calcio. *a*) ¿Cuántos gramos de carbonato de calcio hay en 75.45 g de muestra? *b*) ¿Cuántos gramos de muestra contienen 18.8 g de carbonato de calcio?

68. Una mena de hierro contiene el 9.24% de hematita (un compuesto que tiene hierro). *a*) ¿Cuántas toneladas de esta mena contienen 5.79 toneladas de hematita? *b*) ¿Cuántos kilogramos de esta mena contienen 6.40 kg de hematita?

69. ▲ El radio de un átomo de hidrógeno es aproximadamente de 0.37 Å y el radio medio de la órbita terrestre alrededor del Sol es del orden de 1.5×10^8 km. Calcule la relación entre el radio promedio de la órbita terrestre y el radio del átomo de hidrógeno.

70. Un aviso sobre un puente informa a los conductores que la altura del puente es de 23.5 pies. ¿Cuál será la altura en metros de un tractocamión de 18 ruedas si éste pasa casi rozando el puente?

71. Algunos fabricantes de automóviles instalan velocímetros que indican la velocidad en los sistemas inglés y métrico (mi/h y km/h). ¿Cuál es la velocidad métrica del auto si viaja a 65 mi/h?

72. ▲ La dosis letal de un medicamento de ingestión oral es de 1.5 mg/kg de peso corporal. Calcule la dosis letal del medicamento para una persona que pesa 165 lb.

73. Suponga que corrió una milla en 4.90 min. *a*) ¿Cuál fue su velocidad promedio en km/h? *b*) ¿Cuál fue su velocidad promedio en cm/s? *c*) ¿Cuál sería su tiempo (en minutos y segundos) si corriera 1500 m?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

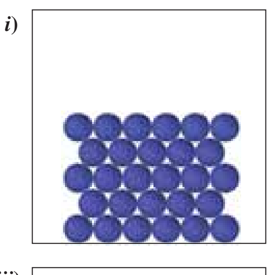
74. Las soluciones de amoniaco caseras contienen el 5% de amoniaco en peso y su densidad es de 1.006 g/mL. ¿Qué volumen de esta solución debe comprar una persona para obtener 25.8 g de amoniaco?

Ejercicios conceptuales

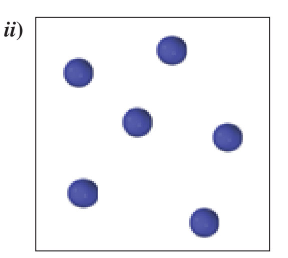
75. Si tuviera que seleccionar los materiales con los que se fabrican ollas y cacerolas, ¿qué tipo de materiales escogería con base en el calor específico? ¿Por qué?

76. Los modelos siguientes representan a un elemento en sus tres estados físicos.

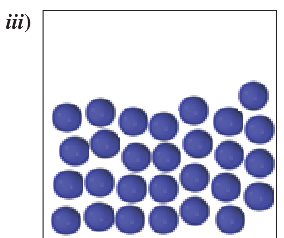
i)



ii)



iii)



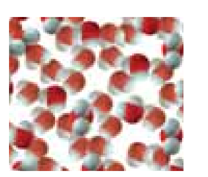
a) ¿Cuál dibujo representa a un sólido? *b*) ¿Cuál dibujo representa a un líquido? *c*) ¿Cuál dibujo representa a un gas? *d*) Ordene estos estados del menos denso al más denso.

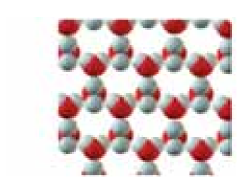
77. Aunque las nuevas monedas acuñadas de un centavo de dólar parecen de cobre, en realidad sólo tienen el 2.7% de este metal. El resto es zinc metálico. Si las densidades del cobre y del zinc son, respectivamente, 8.72 g/cm^3 y 7.14 g/cm^3, ¿cuál es la densidad de una moneda recién acuñada?

78. Cuando una estudiante descubrió que la granalla de zinc era demasiado grande para introducirla por la boca de un matraz Erlenmeyer, uno de sus compañeros la cortó en trozos pequeños y así pudo introducir el zinc. A continuación ella agregó suficiente solución de cloruro de cobre para cubrir los trozos de zinc. Luego de 20 minutos, la solución se tornó incolora, el fondo del matraz se calentó un poco (al tacto) y el tamaño de los trozos de zinc disminuyó en forma notoria; también apareció un material granular café rojizo en la mezcla. Mencione las propiedades físicas, cambios físicos y cambios químicos que la estudiante debió haber observado y anotado en su cuaderno de laboratorio.

79. ¿Qué es más denso a 0 °C: el hielo o el agua? ¿Cómo lo sabe?

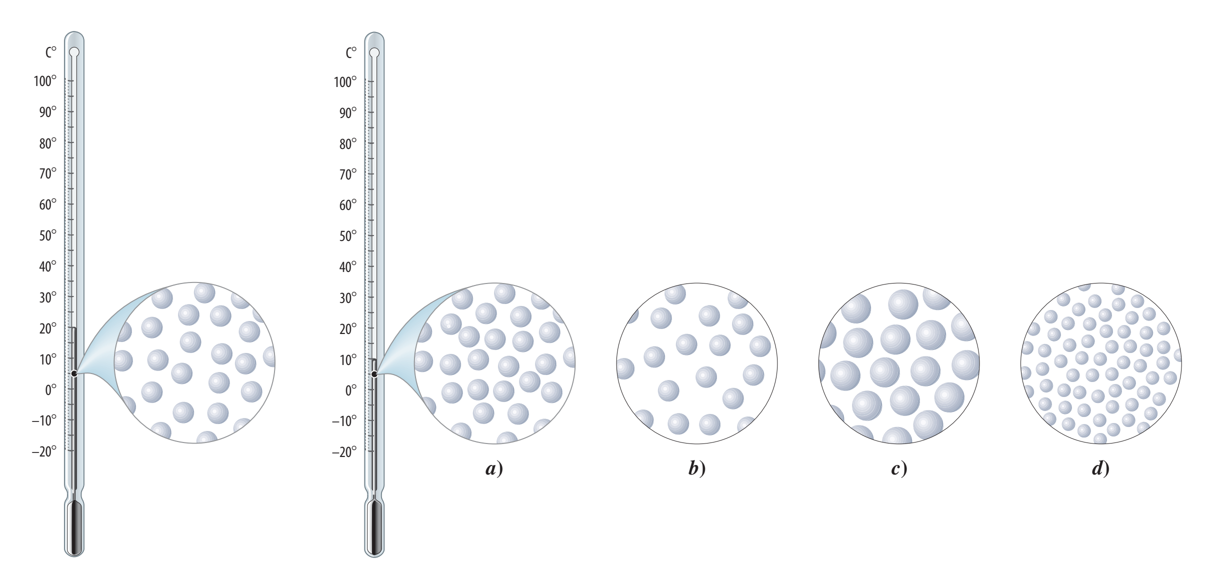
80. Con base en la respuesta que dio al ejercicio 79, ¿cuál de los dibujos siguientes corresponde a una representación molecular del hielo y cuál al agua líquida?





81. El dibujo interior del círculo (abajo en la página) es una representación muy amplificada de las moléculas del líquido del termómetro de la izquierda. El termómetro registra 20 °C. ¿Cuál de las figuras (incisos *a*) a *d*)) representa mejor el líquido del mismo termómetro a 10 °C? Considere que cada representación amplificada corresponde al mismo volumen de líquido.

82. En los últimos años su vocabulario y comprensión de la química se fueron enriqueciendo a raíz de su participación en diversos concursos académicos y de esparcimiento.



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Mencione tres de las primeras situaciones que contribuyeron al conocimiento de la química que tiene en la actualidad.

83. ▲ ¿A qué temperatura un termómetro Fahrenheit *a*) coincidirá con la misma lectura en un termómetro Celsius; *b*) dará una lectura que duplique la de un termómetro Celsius; *c*) dará la misma lectura, pero de signo opuesto, que la de un termómetro Celsius?

84. ▲ Los átomos de cesio de procedencia natural son los de mayor tamaño. El radio de un átomo de cesio es de 2.65 Å. ¿Cuántos átomos de cesio tendrían que alinearse uno tras otro para cubrir una longitud de 1.00 pulg? Considere que los átomos son esféricos.

85. Cuatro globos se llenan cada uno con gases distintos, los cuales varían en densidad:

helio, $d = 0.164$ g/L;
neón, $d = 0.825$ g/L;
argón, $d = 1.633$ g/L;
kriptón, $d = 4.425$ g/L;

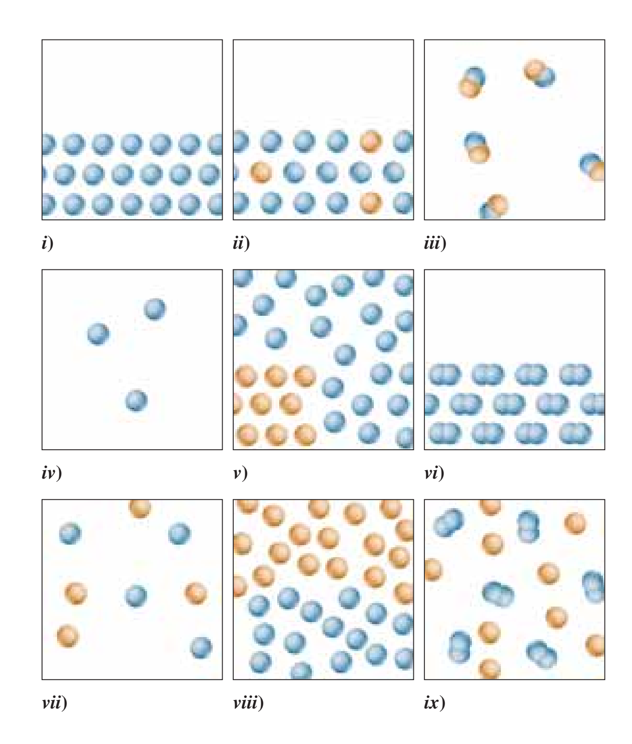
Si la densidad del aire es de 1.12 g/L, ¿cuál globo o globos flotarían en aire?

86. Conforme fue dando respuesta a un ejercicio de final de capítulo, ¿qué cambios químicos ocurrieron? ¿Su respuesta incluía conocimientos que no aparecen en el capítulo 1?

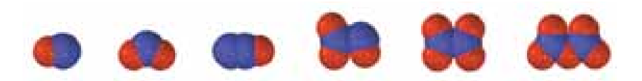
87. La combustión se estudiará más adelante en este libro; sin embargo, es probable que conozca el significado del término. (Trate de verificarlo.) Mencione dos términos químicos que ya conocía antes de leer el capítulo 1.

88. ¿Qué tiene mayor temperatura: una muestra de agua a 65 °C o una de hierro a 65 °F?

89. Utilice las figuras *i*) a *ix*) para contestar las preguntas siguientes. Cada pregunta puede tener más de una respuesta. *a*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de gas? *b*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de líquido? *c*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de sólido? *d*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de un elemento? *e*) ¿Cuál representa partículas a nanoescala de una muestra de un compuesto? *f*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de una mezcla? *g*) ¿Cuál representa a partículas a nanoescala de una muestra de una sustancia pura?



90. Cuando el nitrógeno (N_2) reacciona con el oxígeno (O_2), se pueden producir varios compuestos: NO, NO_2, N_2O, N_2O_3, N_2O_4 y N_2O_5. Si un átomo de nitrógeno se representa por ● y un átomo de oxígeno se representa por ●, identifique por su fórmula cada uno de los siguientes óxidos de nitrógeno:



91. Dibuje modelos que representen a un átomo de cloro y a una molécula de cloro. ¿En qué difieren? Dibuje modelos que representen a un átomo de carbono y a una molécula de metano. ¿En qué es diferente el metano del cloro?

92. Dibuje modelos que representen muestras (varios átomos o moléculas) de azufre y oxígeno a temperatura ambiente. ¿De qué manera se parecen estos dos elementos? ¿En qué son diferentes? El azufre se puede combinar químicamente con el oxígeno para formar dióxido de azufre. Dibuje modelos que representen las muestras de dióxido de azufre y una mezcla de azufre y oxígeno. ¿En qué se parecen el compuesto y la mezcla? ¿En qué son diferentes? ¿Es la mezcla homogénea o heterogénea?

93. El carbón es madera que se ha calentado en la ausencia de oxígeno para eliminar compuestos orgánicos volátiles, dejando carbón y minerales (ceniza). Cuando el carbón se quema, el carbono se combina con el oxígeno en el aire, produciendo dióxido de carbono. El carbono es un sólido negro, mientras que el oxígeno y el dióxido de carbono son gases incoloros. ¿Es la formación de dióxido de carbono

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

gaseoso e incoloro, a partir de carbono negro y sólido y oxígeno gaseoso incoloro, un cambio físico o uno químico? ¿Por qué? ¿Son el color y el estado de agregación de estas sustancias una propiedad física o química? ¿Por qué?

94. Cuando se calcula el volumen de 53.275 g de cobre ($D = 8.92\ g/cm^3$)

$$\left(V = \frac{m}{D} = \frac{53.275\ g}{8.92\ g/cm^3} = 5.97253\ cm^3\right),$$

la respuesta se redondea a tres cifras significativas ($V = 5.97\ cm^3$). Utilice las incertidumbres en la masa y la densidad, implícitas en la manera en la que se escriben los números, para justificar la respuesta final. ¿Es el "7" el primer dígito incierto? ¿Es el "9" (2 cifras significativas)? ¿O podría ser el "2" (4 cifras significativas)?

95. ¿Qué está mal en cada una de las siguientes mediciones?: "Hay un animal en el pasillo y su longitud es de 51". "El ancho del salón es de 7.36 bleams."

96. Suponga que está por convertir 3475 cm a millas. Utilizando la relación 2.54 cm = 1 pulg, 12 pulg = 1 pie y 5280 pies = 1 milla, llegaría a la respuesta 0.021 592 649 millas, la cual se redondearía a 0.021 59 millas (3475 cm tiene 4 cifras significativas). Utilizando las relaciones 100 cm = 1 m, 1000 m = 1 km y 1.609 m = 1 milla (a 4 cifras significativas), llegaría a la respuesta 0.021 597 265 mi, la cual se redondearía a 0.021 60 millas. ¿Por qué no son exactamente iguales ambas respuestas? ¿Es incorrecta alguna de las relaciones? ¿Cuál cálculo utiliza únicamente relaciones exactas? ¿Es el resultado del cálculo exacto?
¿Es más exacto que el resultado del otro cálculo?

97. La temperatura de la superficie del Sol (la fotósfera) se encuentra en un intervalo que va de los 5500 °C a los 6000 °C. Convierta 5500 °C a kelvins y °F. Suponga que una famosa astrónoma, en una conferencia para el público en general, dijo que la temperatura de la superficie del Sol es de 10 000°. ¿Se estaría refiriendo a la escala de temperatura de Celsius, Kelvin o Fahrenheit (o sólo estaba confundida)?

98. La cantidad de calor, calor específico y temperatura son propiedades de una sustancia que están tan cercanamente relacionadas que suelen confundirse. ¿Cómo se relacionan entre sí? ¿En qué son diferentes, por definición? Una manera de distinguir entre estas tres propiedades es por medio de las unidades que emplean. ¿Qué unidades podrían ser utilizadas por un científico para cada una de estas propiedades?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

99. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www. google.com**) para localizar el área superficial total del estado de Idaho, EUA. Exprese su respuesta en metros cuadrados. Repita la búsqueda, pero ahora del estado de Ohio. ¿Cómo verifica las áreas superficiales de estos estados?

100. Vaya a **http://www.google.com** o a otro sitio de internet adecuado y localice la información necesaria para responder lo siguiente: *a)* ¿Cuál de los océanos del mundo tiene el área más grande? *b)* ¿Cuál es el área en kilómetros cuadrados de ese océano? *c)* ¿Cuál es el área en millas cuadradas de ese océano?

101. Vaya a **http://www.google.com** o a otro sitio de internet adecuado y localice la información necesaria para responder lo siguiente: *a*) ¿Cuál de los océanos del mundo tiene el volumen más grande? *b*) ¿Cuál es el volumen de ese océano en kilómetros cúbicos? *c*) ¿Cuál es el volumen de ese océano en millas cúbicas? *d*) ¿Cuál es el volumen de ese océano en galones?

102. Vaya a **http://chemistry.about.com/od/branchesofchemistry** o a otro sitio adecuado de internet para localizar las cuatro áreas (ramas) centrales de la química. Haga una lista de los cuatro intereses principales de la química.

103. Vaya a **http://chemistry.about.com/od/branchesofchemistry** o a otro sitio adecuado de internet para localizar la descripción de una de las ramas de la química. Defina la rama de la química que seleccionó.

104. La definición de metro ha cambiado varias veces. Use un motor de búsqueda (como **http://www.google.com**) para encontrar el origen y las primeras definiciones del metro. Comente las ventajas de la definición actual en comparación con las primeras.

105. *a*) ¿Cuál es el nombre aceptado actualmente para el elemento 117? *b*) Del 2010 a la fecha los nombres de los elementos 112, 114 y 116 fueron recomendados por la IUPAC para su aprobación. Escriba los nombres y símbolos actuales para los elementos 112, 114 y 116; diga en honor a qué (o a quién) se le dio nombre a estos tres elementos y describa el origen del nombre.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Fórmulas químicas y estequiometría de composición

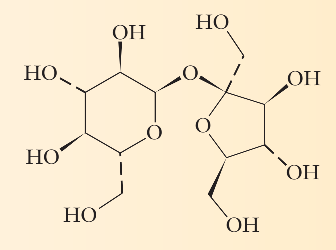
© Cortesía de Dena Diglio Betz

Los caramelos se componen de cristales grandes de sacarosa (azúcar de mesa, $C_{12}O_{11}H_{22}$). Sobre una superficie de potencial electrostático de carga está superpuesto un modelo de barras y esferas (C = negro, O = rojo, H = blanco) donde se muestra la carga relativa de los átomos (rojo = más negativa, verde = neutra, azul = más positiva).

CONTENIDO

Cuatro representaciones distintas de la molécula de sacarosa

A Representación plana en la que se muestran todos los átomos



B Representación orgánica de líneas que utiliza una notación abreviada en la que los átomos de carbono y los átomos de hidrógeno enlazados no se indican por sus símbolos elementales

C Representación de barras en 3D

D Modelo compacto

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

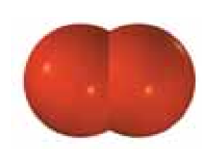
- Utilizar fórmulas químicas para resolver varios tipos de problemas químicos
- Relacionar la nomenclatura con fórmulas y carga de iones sencillos
- Combinar iones sencillos para escribir nombre y fórmula de algunos compuestos iónicos
- Reconocer y utilizar masas moleculares y relaciones molares
- Interconvertir masas, moles y fórmulas
- Determinar la composición porcentual de compuestos
- Determinar fórmulas a partir de datos de composición
- Reconocer modelos a partir de fórmulas moleculares calculadas
- Efectuar cálculos de pureza de sustancias

El lenguaje que utilizamos para describir las formas de materia y los cambios en su composición no se limita a cursos de química, ya que este lenguaje aparece en todo el mundo científico. Se emplean símbolos, fórmulas y ecuaciones químicas en áreas tan diversas como agricultura, economía, ingeniería, geología, física, biología, medicina y odontología. En este capítulo usaremos la teoría atómica más sencilla para representar fórmulas químicas de elementos y compuestos. Luego, después de introducir otros conceptos, se ampliará esta teoría.

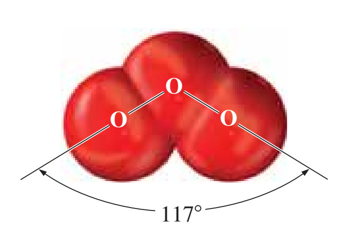
La palabra "estequiometría" viene del griego *stoicheion*, que significa "primer principio o elemento", y *metron*, "medida". La **estequiometría** describe las relaciones cuantitativas entre elementos en compuestos (estequiometría de composición) y entre sustancias que experimentan cambios químicos (estequiometría de reacciones). En este capítulo nos enfocamos en fórmulas químicas y **estequiometría de composición**. En el capítulo 3 estudiaremos las ecuaciones químicas y la **estequiometría de reacciones**.

2.1 Fórmulas químicas

► Es importante aprender este tema fundamental, pues es la base de toda la química.



Molécula de O_2



Molécula de O_3

La **fórmula química** de una sustancia muestra su composición química y representa tanto a los elementos presentes como la proporción en la que se encuentran los átomos de dichos elementos. La fórmula de un solo átomo es igual a su símbolo; por lo tanto, Na puede representar a un átomo de sodio. No es muy común encontrar átomos aislados en la naturaleza, salvo en el caso de los gases nobles (He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn). Un subíndice después del símbolo de un elemento indica el número de átomos que forman una molécula; por ejemplo, F_2 indica que la molécula tiene dos átomos de flúor y P_4 una molécula que tiene cuatro átomos de fósforo.

Algunos elementos existen en más de una forma; por ejemplo, el oxígeno se encuentra en forma de moléculas de O_2 y el ozono como moléculas de O_3. El carbono existe en dos formas cristalinas; diamante y grafito (figura 13.32). Las formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado físico reciben el nombre de **modificaciones alotrópicas** o **alótropos**.

Los compuestos tienen dos o más elementos en combinación química en proporciones fijas y muchos compuestos existen como moléculas (tabla 2.1); por ejemplo, cada molécula de cloruro de hidrógeno, HCl, tiene un átomo de hidrógeno y uno de cloro; la molécula de ácido acético, CH_3COOH, tiene dos átomos de carbono, cuatro de hidrógeno y dos de oxígeno. El escribir esta fórmula como CH_3COOH (en vez de $C_2H_4O_2$) proporciona información importante sobre los enlaces que la componen y de tipo estructural. Una molécula de aspirina, $C_9H_8O_4$, tiene nueve átomos de carbono, ocho de hidrógeno y cuatro de oxígeno.

Muchas de las moléculas que se encuentran en la naturaleza son **compuestos orgánicos**, los cuales poseen enlaces C—C, C—H o ambos, a menudo en combinación con nitrógeno, oxígeno, azufre y otros elementos. Once de los compuestos que aparecen en la tabla 2.1 son compuestos orgánicos (ácido acético y los diez últimos). Todos los demás compuestos de la tabla son **compuestos inorgánicos** (que no tienen enlaces C—H).

Algunos grupos de átomos se comportan químicamente como entidades sencillas; por ejemplo, un átomo de oxígeno unido a otro de hidrógeno y también a uno de carbono, el cual a su vez está unido a otros tres átomos, forma una combinación reactiva de átomos que se conoce como grupo o molécula de alcohol.

Tabla 2.1 Nombre y fórmula de algunos compuestos moleculares comunes

Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre	Fórmula
agua	H_2O	dióxido de azufre	SO_2	butano	C_4H_{10}
peróxido de hidrógeno	H_2O_2	trióxido de azufre	SO_3	pentano	C_5H_{12}
cloruro de hidrógeno*	HCl	monóxido de carbono	CO	benceno	C_6H_6
ácido sulfúrico	H_2SO_4	dióxido de carbono	CO_2	metanol (alcohol metílico)	CH_3OH
ácido nítrico	HNO_3	metano	CH_4	etanol (alcohol etílico)	CH_3CH_2OH
ácido acético	CH_3COOH	etano	C_2H_6	acetona	CH_3COCH_3
amoniaco	NH_3	propano	C_3H_8	éter dietílico (éter)	$CH_3CH_2OCH_2CH_3$

* Llamado ácido clorhídrico al entrar en contacto con el agua.

En las fórmulas de compuestos que tienen dos o más veces el mismo grupo, la fórmula del grupo se escribe entre paréntesis; por ejemplo, el $C_2H_4(OH)_2$ tiene dos *grupos alcohol* (véase al margen); éste se llama etilén glicol. Cuando cuenta el número de átomos de esta molécula a partir de su fórmula, debe multiplicar el número de átomos de hidrógeno y de oxígeno del grupo OH por 2. En una molécula de etilén glicol hay *dos* átomos de carbono, *seis* de hidrógeno y *dos* de oxígeno; por lo tanto, otra forma de escribir esta fórmula es $C_2H_6O_2$, pero esta representación no proporciona mucha información a los químicos (consulte la sección 23.9).

A Modelo de barras y esferas

B Modelo compacto del etilén glicol, el principal componente del anticongelante para automóvil

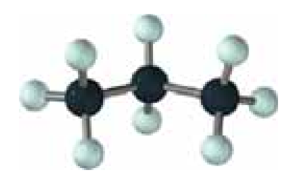
Los compuestos se consideraron de inicio sustancias distintas debido a que poseen propiedades físicas diferentes y a que pueden separarse unos de otros por métodos físicos. Una vez que se establecieron los conceptos de átomo y molécula, se pudo entender la razón de las diferencias en sus propiedades. Dos compuestos difieren entre sí porque sus moléculas son distintas y, por el contrario, si dos moléculas tienen el mismo número y tipo de átomos distribuidos de la misma manera, entonces ambas moléculas corresponden al mismo compuesto. En consecuencia, la teoría atómica explica la **ley de las proporciones definidas** (consulte la sección 1.6).

Esta ley, que también se conoce como **ley de la composición constante**, ahora puede ampliarse para incluir su interpretación en términos de átomos, y es tan importante para realizar los cálculos que se ven en este capítulo que volveremos a enunciarla:

> Las muestras diferentes de un compuesto puro siempre tienen los mismos elementos en la misma proporción en masa; esto corresponde a átomos de esos elementos combinados en proporción numérica fija.

Por lo tanto, puede advertirse que para una sustancia que se compone de moléculas, la **fórmula química** indica el número de átomos de cada tipo en la molécula; sin embargo, esta fórmula no expresa el orden en que los átomos en las moléculas están enlazados entre sí. La **fórmula estructural** muestra el orden en que los átomos están enlazados y las líneas que unen a los símbolos atómicos representan enlaces químicos entre los átomos. En realidad, los enlaces son fuerzas que tienden a mantener a los átomos a cierta distancia y a cierto ángulo unos de otros; por ejemplo, la fórmula estructural del propano muestra que los tres átomos de C están unidos en cadena, tres átomos de H están unidos a los dos átomos de C de los extremos y dos átomos de H están unidos al C central. En ocasiones, los químicos escriben la fórmula de manera que incluya información sobre la conectividad; por ejemplo, $CH_3CH_2CH_3$, que es una representación más larga de la fórmula química del propano. Las fórmulas estructurales se dibujan planas y en dos dimensiones y no suelen indicar información tridimensional específica de la molécula. Los modelos moleculares de **barras y esferas** y los modelos **compactos** nos ayudan a ver la forma y tamaño relativo de las moléculas. Estas cuatro representaciones se muestran en la figura 2.1. Los modelos de barras y esferas y los compactos muestran 1) la *secuencia de enlaces*, esto es, la manera en que están conectados los átomos, y 2) la *distribución geométrica* de los átomos en la molécula. Como veremos después, ambas tienen mucha importancia, pues determinan las propiedades de los compuestos.

```
     H   H   H
     |   |   |
 H — C — C — C — H
     |   |   |
     H   H   H
```



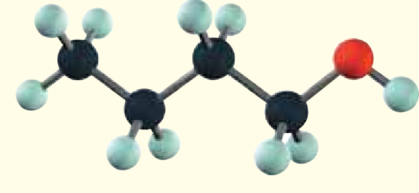
Fórmula química	Fórmula estructural	Modelo de barras y esferas	Modelo compacto
H_2O, agua	H—O—H		
H_2O_2, peróxido de hidrógeno	H—O—O—H		
CCl_4, tetracloruro de carbono	Cl | Cl—C—Cl | Cl		
C_2H_5OH, etanol	H H | | H—C—C—O—H | | H H		

Figura 2.1 Fórmulas y modelos de algunas moléculas. Las fórmulas estructurales muestran el orden en que están unidos los átomos, pero no representan formas moleculares verdaderas. En los modelos de barras y esferas se utilizan esferas de colores diferentes para representar los átomos y barras para representar los enlaces. Estos modelos muestran la forma tridimensional de las moléculas y los modelos compactos muestran el tamaño relativo (aproximado) de los átomos y la forma de las moléculas. Los enlaces entre átomos están ocultos a causa de la superposición de las esferas que representan a los átomos.

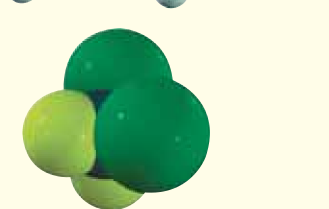
Ejemplo 2.1 Fórmulas químicas

Observe los siguientes modelos moleculares y escriba la fórmula estructural y la fórmula química de cada uno. (Código de color: negro = carbono; blanco = hidrógeno; rojo = oxígeno; azul = nitrógeno; verde claro = flúor; verde oscuro = cloro.)

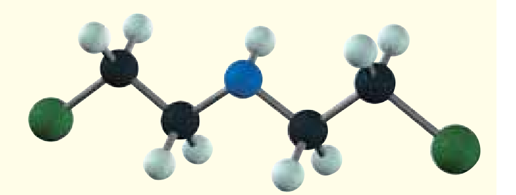
a) 1-butanol (se encuentra en algunos frutos, frijoles deshidratados, queso y nueces; se emplea como aditivo en ciertos plásticos, detergentes y algunas fórmulas medicinales)



b) Freón-12 (inicialmente se usó como refrigerante; interviene en la destrucción de la capa atmosférica de ozono)



c) Mostaza de nitrógeno HN1 (sustancia en extremo tóxica que se usa como medicamento quimioterapéutico en el tratamiento de la enfermedad de Hodgkin y algunas formas crónicas de leucemia)



Estrategia

En el modelo identificamos cada átomo por su color. La fórmula estructural muestra la forma en que están unidos los átomos. Contamos el número de átomos de cada tipo y escribimos la fórmula química con símbolos de elementos y subíndices, como se describió en esta sección.

Respuesta

a) Este modelo de barras y esferas muestra que los átomos están unidos como lo indica su fórmula estructural.

```
    H   H   H   H
    |   |   |   |
H — C — C — C — C — O — H
    |   |   |   |
    H   H   H   H
```

El modelo muestra cuatro átomos de carbono (C), diez átomos de hidrógeno (H) y un átomo de oxígeno (O); por lo tanto, la fórmula química es $C_4H_{10}O$.

b) Este modelo compacto muestra que los átomos están unidos como lo indica su fórmula estructural.

```
    Cl
    |
F — C — Cl
    |
    F
```

El modelo muestra un átomo de carbono (C), dos átomos de flúor (F) y dos átomos de cloro (Cl), de modo que la fórmula química es CF_2Cl_2.

c) Este modelo de barras y esferas muestra que los átomos están unidos como lo indica su fórmula estructural.

```
     H   H   H   H   H
     |   |   |   |   |
Cl — C — C — N — C — C — Cl
     |   |       |   |
     H   H       H   H
```

El modelo incluye cuatro átomos de carbono (C), nueve átomos de hidrógeno (H), un átomo de nitrógeno (N) y dos átomos de cloro (Cl), así que su fórmula química es $C_4H_9NCl_2$.

► En este momento no debe preocuparse por saber el orden en que los elementos deben aparecer en las fórmulas químicas.

ANALICE

Los químicos utilizan un sistema abreviado para dibujar las estructuras de los compuestos químicos. Los átomos de carbono e hidrógeno unidos a los átomos de carbono en ocasiones no se representan con sus símbolos elementales. Se entiende que los carbonos se localizan en los extremos y en las esquinas de las líneas que representan los enlaces y que tienen suficientes átomos de carbono unidos para que cada carbono tenga un total de cuatro enlaces. Esta representación suele llamarse *Notación orgánica lineal*. Debajo se muestran ejemplos de las tres estructuras del ejemplo 2.1.

En sus estudios de química es común que se refiera a los compuestos por su nombre. En estos primeros capítulos veremos cómo se da nombre a algunos compuestos, y en las partes apropiadas del libro encontrará las reglas para dar nombre a los compuestos.

En la tabla 2.1 aparecen ejemplos de nombres de algunos compuestos moleculares comunes, por lo que le sugerimos que memorice estos nombres y haga lo mismo con los que aparecen a lo largo del libro. Daremos el nombre de muchos más compuestos moleculares conforme vayan apareciendo en este texto.

2.2 Iones y compuestos iónicos

Hasta ahora sólo hemos estudiado compuestos que existen como moléculas discretas. Algunos compuestos, como el cloruro de sodio, NaCl, son colecciones de grandes números de iones. Un **ion** es un átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. Los iones con carga *positiva*, como el ion sodio, Na^+, se llaman **cationes**; los que tienen carga *negativa*, como el ion cloruro, Cl^-, se llaman **aniones**. Cuando se escribe la fórmula de un ion, la carga iónica *debe* incluirse como superíndice a la derecha del símbolo(s) químico(s).

▶ En el capítulo 21 se explicarán las palabras "catión" y "anión" y su relación con cátodo y ánodo.

Como veremos con más detalle en el capítulo 4, un átomo se compone de un *núcleo* muy pequeño y muy denso con carga positiva, rodeado de una distribución difusa de partículas con carga negativa llamadas *electrones*. El número de cargas positivas del núcleo define la identidad del elemento al que corresponde el átomo. Los átomos eléctricamente neutros tienen igual número de electrones fuera del núcleo que cargas positivas (protones) en el núcleo. Cuando los átomos neutros ganan o pierden electrones forman iones. Cuando un átomo de sodio pierde un electrón se forma un ion Na^+, y cuando un átomo de cloro gana un electrón se forma un ion Cl^-.

El compuesto NaCl consiste en una red extensa de iones Na^+ y Cl^- (figura 2.2). Dentro del cristal (aunque no en la superficie), cada ion Na^+ está rodeado por seis iones Cl^- a la misma distancia. En forma semejante, cada ion Cl^- está rodeado por seis iones Na^+. *Todo* compuesto, iónico o molecular, es eléctricamente neutro; esto es, no tiene carga neta, lo que significa que en el NaCl los iones Na^+ y Cl^- están presentes en proporción 1:1 y esto lo indica la fórmula NaCl.

Debido a que no existen "moléculas" de sustancias iónicas, no haremos referencia, por ejemplo, a una molécula de cloruro de sodio, NaCl. En su lugar hablaremos de una **unidad formular** de NaCl, la cual consta de un ion Na^+ y un ion Cl^-. De igual manera, una unidad formular de $CaCl_2$ consta de un ion Ca^{2+} y dos iones Cl^-. Hablamos de la unidad formular de todos los compuestos iónicos como la proporción más pequeña de números enteros de iones que dan lugar a representaciones neutras. También es aceptable referirse a una unidad formular de un compuesto molecular. Una unidad formular de propano, C_3H_8, es igual a una molécula de C_3H_8; tiene tres átomos de carbono y ocho átomos de hidrógeno unidos en un grupo. Por el momento, le diremos cuáles son sustancias iónicas y cuáles moleculares cuando se requiera; posteriormente aprenderá a distinguirlas por sí mismo.

▶ El término general "unidad formular" se aplica a compuestos moleculares o iónicos, mientras que el término más específico "molécula" se aplica únicamente a elementos y compuestos que existen como moléculas discretas.

Los **iones poliatómicos** son grupos de átomos con carga eléctrica. El primer átomo de la fórmula suele ser el átomo central al que están unidos los demás átomos para dar una combinación estable. Algunos ejemplos son el ion amonio NH_4^+; el ion sulfato, SO_4^{2-} y el ion nitrato, NO_3^-.

▶ En este libro utilizaremos la convención actual de escritura de cargas iónicas múltiples con el número antes del signo. Por ejemplo, Ca^{2+}, *no* Ca^{+2}, SO_4^{2-} y *no* SO_4^{-2}.

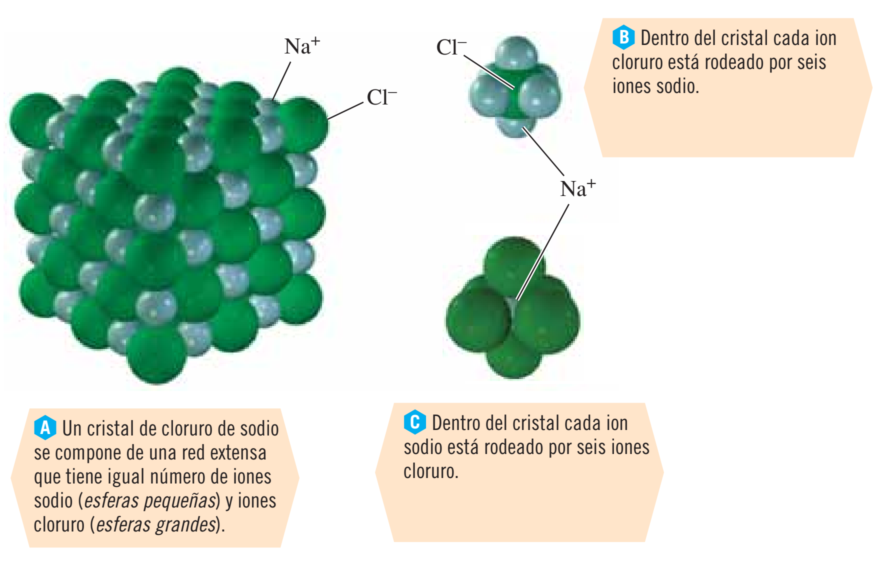


Figura 2.2 Ordenamiento de los iones en el NaCl.

Tabla 2.2 Fórmulas, cargas iónicas y nombres de algunos iones comunes

Cationes comunes (iones positivos)			Aniones comunes (iones negativos)		
Fórmula	*Carga*	*Nombre*	*Fórmula*	*Carga*	*Nombre*
Li^+	1+	litio	F^-	1−	fluoruro
Na^+	1+	sodio	Cl^-	1−	cloruro
K^+	1+	potasio	Br^-	1−	bromuro
NH_4^+	1+	amonio	I^-	1−	yoduro
Ag^+	1+	plata	OH^-	1−	hidróxido
			CH_3COO^-	1−	acetato
Mg^{2+}	2+	magnesio	NO_3^-	1−	nitrato
Ca^{2+}	2+	calcio			
Zn^{2+}	2+	zinc	O^{2-}	2−	óxido
Cu^+	1+	cobre(I) (cuproso)	S^{2-}	2−	sulfuro
Cu^{2+}	2+	cobre(II) (cúprico)	SO_4^{2-}	2−	sulfato
Fe^{2+}	2+	hierro(II) (ferroso)	SO_3^{2-}	2−	sulfito
			CO_3^{2-}	2−	carbonato
Fe^{3+}	3+	hierro(III) (férrico)			
Al^{3+}	3+	aluminio	PO_4^{3-}	2−	fosfato

ANALICE

Es muy importante aprender los nombres, fórmulas y cargas de los iones poliatómicos enlistados en la tabla 2.2 y reconocerlos en fórmulas químicas.

En la tabla 2.2 se da la fórmula, carga iónica y nombre de algunos iones comunes. Cuando se escribe la fórmula de un compuesto poliatómico, los grupos que aparecen más de una vez se escriben entre paréntesis; por ejemplo, el $(NH_4)_2SO_4$ representa un compuesto que tiene dos iones NH_4^+ por cada ion SO_4^{2-}.

▶ Como veremos, algunos metales pueden formar más de un tipo de ion con carga positiva. En este caso, identificamos al ion con un número romano entre paréntesis; por ejemplo, hierro(II) o hierro(III). Como el zinc sólo forma un ion estable, Zn^{2+}, no es necesario escribir el número romano.

2.3 Nombre y fórmula de algunos compuestos iónicos

En la tabla 2.2 aparecen los nombres y fórmulas de algunos iones comunes y es conveniente que los memorice. Puede usarlos para escribir la fórmula y el nombre de muchos compuestos iónicos. La fórmula de un compuesto iónico se escribe ajustando el número de cargas positivas y negativas de los iones de modo que su suma sea cero, y el nombre de un compuesto iónico se forma mencionando el nombre de los iones, primero el positivo.

Compuestos iónicos (*en el sentido de las manecillas del reloj, desde arriba*): sal (cloruro de sodio, NaCl), calcita (carbonato de calcio, $CaCO_3$), cloruro de cobalto(II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$), fluorita (fluoruro de calcio, CaF_2).

Sugerencia para resolver problemas ¿En qué momento comenzamos a dar nombre a los compuestos?

Puede no estar seguro sobre cuál es el mejor momento para comenzar a aprender la nomenclatura de los compuestos. Hemos encontrado que antes de que las reglas de nomenclatura tengan sentido y antes de poder aplicar nuestro conocimiento sobre nomenclatura a compuestos más complejos, necesitamos saber los nombres y fórmulas de las tablas 2.1 y 2.2; si se le dificulta recordar un nombre o fórmula de estas tablas, prepare listas, elabore tarjetas o lo que se le ocurra para memorizarlas.

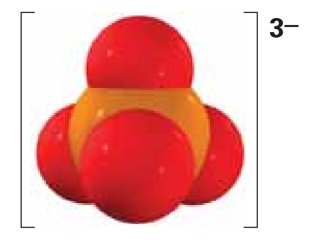
Ejemplo 2.2 Fórmula de compuestos iónicos

Escriba la fórmula de los siguientes compuestos iónicos: *a*) fluoruro de sodio, *b*) fluoruro de calcio, *c*) sulfato de hierro(II), *d*) fosfato de zinc.

Estrategia

En cada caso, identificamos la fórmula química de los iones en la tabla 2.2, los cuales deben estar presentes en la proporción más sencilla de números enteros de modo que el compuesto quede *sin carga neta*. Recuerde que para escribir la fórmula de los compuestos iónicos primero aparece el catión y que su nombre aparece luego de mencionar el nombre del anión.

Respuesta



Ion fosfato, PO_4^{3-}

a) La fórmula del ion sodio es Na^+ y la del ion fluoruro es F^- (tabla 2.2). Como la magnitud de la carga de estos iones es la misma, deben aparecer en igual número, o en proporción 1:1; por lo tanto, la fórmula del fluoruro de sodio es NaF.

b) La fórmula del ion calcio es Ca^{2+} y la del ion fluoruro F^-. Ahora cada ion positivo (Ca^{2+}) aporta el doble de carga que el ion negativo (F^-). En consecuencia, debe haber el doble de iones F^- que de iones Ca^{2+} para igualar la carga, lo cual significa que la proporción de iones calcio y fluoruro es de 1:2 y la fórmula del fluoruro de calcio es CaF_2.

c) El ion hierro(II) es Fe^{2+} y el ion sulfato es SO_4^{2+}. Al igual que en la parte *a*), la magnitud igual de cargas positivas y negativas nos indica que deben estar presentes en números iguales, o en proporción 1:1. La fórmula del sulfato de hierro(II) es $FeSO_4$.

d) El ion zinc es Zn^{2+} y el ion fosfato es PO_4^{3-}. Ahora necesitaremos *tres* iones Zn^{2+} (total 6+) para igualar la carga de *dos* iones PO_4^{3-} (total 6−). Por lo tanto, la fórmula del fosfato de zinc es $Zn_3(PO_4)_2$.

Ahora debe resolver los ejercicios 16 y 23.

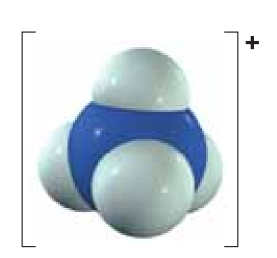
Ejemplo 2.3 Nombre de compuestos iónicos

Dé nombre a los siguientes compuestos iónicos: *a*) $(NH_4)_2S$, *b*) $Cu(NO_3)_2$, *c*) $ZnCl_2$, *d*) $Fe_2(CO_3)_3$.

Estrategia

Para dar nombre a los compuestos iónicos, es importante identificar en la fórmula los átomos o los grupos de átomos que representen iones conocidos.

Respuesta



Ion amonio, NH_4^+

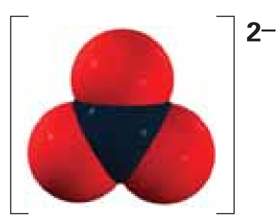
a) El grupo poliatómico NH_4 en la fórmula nos sugiere la presencia del ion amonio NH_4^+. Hay dos de estos, y cada uno aporta una carga 1+. Para balancear esta carga, el S debe tener carga 2−, o S^{2-}, que conocemos como ion sulfuro; por lo tanto, el nombre del compuesto es sulfuro de amonio.

b) El grupo NO_3 nos indica la presencia del ion nitrato NO3$^-$ en la fórmula. Dos de estos iones nitrato dan una carga negativa total 2^-. Para balancear ésta, el cobre debe aportar una carga 2^+ y ésta corresponde al ion cobre(II) o ion cúprico. El nombre del compuesto es nitrato de cobre(II) o nitrato cúprico.

c) El ion positivo es el ion zinc, Zn^{2+}, y el ion negativo es el cloruro, Cl^-. El nombre del compuesto es cloruro de zinc.

d) Cada grupo CO_3 de la fórmula debe representar al ion carbonato CO_3^{2-}. La presencia de *tres* de estos iones da una carga negativa total 6^-; por lo tanto, debe haber una carga positiva total 6+ para balancearla. Dos iones hierro cumplen esta condición, de modo que cada ion debe tener una carga 3+ que corresponde a Fe^{3+}, el ion hierro(III) o ion férrico. El nombre del compuesto es carbonato de hierro(III) o carbonato férrico.

Ahora debe resolver los ejercicios 15 y 22.



Ion carbonato, CO_3^{2-}

► Utilizamos la información de que el ion carbonato tiene carga 2− para encontrar la carga de los iones hierro. Las cargas totales deben sumar cero.

En el capítulo 6 estudiaremos con más detalle la nomenclatura de compuestos.

2.4 Masas atómicas

A medida que los químicos de los siglos XVIII y XIX buscaban con esmero información acerca de la composición de los compuestos y trataron de sistematizar su conocimiento, quedó de manifiesto que cada elemento tenía una masa relativa característica frente a cada elemento diferente. Aunque estos primeros científicos no contaban con medios experimentales para determinar la masa de cada tipo de átomo, tuvieron éxito en definir una escala *relativa* de masas atómicas.

Una primera observación fue que el carbono y el hidrógeno tenían masas atómicas relativas, llamadas en forma tradicional **pesos atómicos** (PA), aproximadamente de 12 y 1, respectivamente. Miles de experimentos sobre la composición de compuestos han conducido a establecer una escala de masas atómicas relativas con base en la **unidad de masa atómica** (uma); ésta se define *exactamente como 1/12 de la masa de un tipo de átomo de carbono en particular, llamado carbono-12.*

En esta escala, la masa atómica del hidrógeno (H) es de 1.00794 uma, la del sodio (Na) de 22.989768 uma y la del magnesio (Mg) de 24.3050 uma. Esto indica que los átomos de sodio tienen casi 23 veces la masa de los átomos de H y que los átomos de Mg son 24 veces más pesados que los de H.

Cuando necesite los valores de las masas atómicas, consulte la tabla periódica o la lista alfabética al final de este libro.

► El término "peso atómico" sigue siendo ampliamente aceptado debido a que se le ha usado de manera tradicional, aunque propiamente es una masa más que un peso. La "masa atómica" se utiliza con frecuencia y técnicamente es más exacta. Como tal vez ya lo sepa, el peso de un objeto de masa particular es el resultado de la atracción gravitacional sobre el objeto. En química siempre se están comparando cantidades de sustancias sujetas a la misma fuerza gravitacional, de tal manera que cualquier proporción de peso es la misma que la proporción de masa.

2.5 La mol

Aun la pizca más pequeña de materia que podamos manejar tiene un número enorme de átomos; por esta razón, en cualquier situación real debemos manejar grandes números de átomos, lo que hace que necesitemos alguna unidad que describa grandes números de átomos de manera conveniente. La idea de utilizar una unidad para describir un número (cantidad) de objetos ha sido una práctica común durante mucho tiempo; por ejemplo, ya conoce la docena (12 unidades de cualquier cosa) y la gruesa (144 unidades de lo que sea).

La unidad SI para cantidad es la **mol**, cuyo símbolo es mol y se *define* como la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades (átomos, moléculas, iones u otras partículas) como átomos hay en exactamente 0.012 kg de átomos puros de carbono-12. Mediante muchos experimentos se ha refinado este valor, por lo que el valor que se acepta en la actualidad es

► "Mol" proviene del latín *moles*, que significa "una masa". "Molécula" es el diminutivo de mol y significa "una masa pequeña".

$$1 \text{ mol} = 6.0221415 \times 10^{23} \text{ partículas}$$

Este número, que suele redondearse a 6.022×10^{23}, recibe el nombre de **número de Avogadro** en honor a Amedeo Avogadro (1776-1856), cuyas contribuciones a la química se estudiarán en la sección 12.8.

Según su definición, la unidad mol se refiere a un número fijo de especies cuya identidad debe especificarse. Así como hablamos de una docena de huevos o un par de ases, nos referimos a una mol de átomos o a una mol de moléculas (o una mol de iones, electrones u otras partículas). Hasta podemos pensar en una mol de huevos, aunque el tamaño de la caja para acomodarlos rebasa la imaginación. El helio existe en forma de átomos discretos de He, de modo que una mol de helio consta de 6.022×10^{23} *átomos* de He. De ordinario, el hidrógeno existe en forma de moléculas diatómicas (dos átomos), y una mol de hidrógeno son 6.022×10^{23} *moléculas* de H_2 y $2(6.022 \times 10^{23})$ átomos de H.

Todo tipo de átomo, molécula o ion tiene una masa característica definida; por lo tanto, una mol de una sustancia pura dada también tiene una masa definida, sin que importe la fuente de la muestra. Esta idea es de fundamental importancia en muchos cálculos en química y ciencias afines.

Ya que la mol se define como el número de átomos que hay en 0.012 kg (o 12 g) de carbono-12 y la unidad de masa atómica como 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12, resulta válida la relación siguiente:

> La masa de una mol de *átomos* de un elemento puro, en gramos, es igual a la masa atómica de ese elemento en unidades de masa atómica. También recibe el nombre de masa molar del elemento. Sus unidades son gramos/mol, que pueden expresarse como g/mol o $g \cdot mol^{-1}$.

Por ejemplo, si tiene una muestra pura de titanio metálico (Ti, masa atómica = 47.88 uma) y mide 47.88 g de ésta, tendrá una mol o 6.022×10^{23} átomos de titanio.

▶ La masa atómica del hierro (Fe) es de 55.847 uma. Ahora suponga que una docena de huevos grandes pesa 24 oz.

El símbolo de un elemento puede servir para 1) identificar al elemento, 2) representar un átomo del elemento, o 3) representar una mol de átomos del elemento; la última interpretación será de mucha utilidad en los cálculos del capítulo siguiente.

La cantidad de sustancia puede expresarse en muchas formas; por ejemplo, considere una docena de huevos y 55.847 g (o una mol) de hierro (figura 2.3). Podemos expresar la cantidad de huevos o de hierro en varias unidades, así como establecer factores unitarios para relacionar una cantidad de sustancia expresada en un tipo de unidad con la misma cantidad expresada en otra unidad.

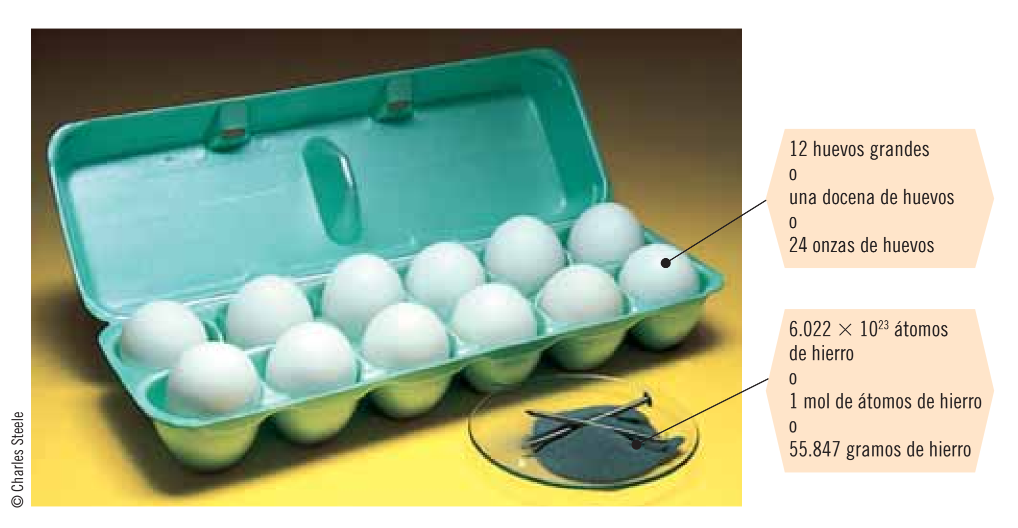


Figura 2.3 Tres formas de representar cantidades.

Factores unitarios para los huevos	Factores unitarios para el hierro
$\frac{12 \text{ huevos}}{1 \text{ docena de huevos}}$	$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Fe}}{1 \text{ mol de átomos de Fe}}$
$\frac{12 \text{ huevos}}{24 \text{ oz de huevos}}$	$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Fe}}{55.847 \text{ g de Fe}}$
y así sucesivamente	y así sucesivamente

Como se sugiere en la tabla 2.3, el concepto de mol aplicado a átomos es de especial utilidad, ya que es una base conveniente para comparar las masas de números iguales de átomos de elementos distintos.

En la figura 2.4 se muestra la apariencia de una mol de átomos de elementos comunes. Cada ejemplo de la figura 2.4 representa 6.022×10^{23} *átomos* del elemento.

La relación entre la masa de un elemento y las moles de átomos de muestra se ilustra en el ejemplo 2.4.

Tabla 2.3 Masa de una mol de átomos de algunos elementos comunes

Elemento	Masa atómica	Una muestra con masa de	Contiene
carbono	12.0	12.0 g de C	10 6.02×10^{23} átomos de C o 1 mol de átomos de C
titanio	47.9	47.9 g de Ti	11 6.02×10^{23} átomos de Ti o 1 mol de átomos de Ti
bromo	79.9	79.9 g de Br_2	12 6.02×10^{23} átomos de Br o 1 mol de átomos de Br (3.01×10^{23} moléculas de Br_2 o $\frac{1}{2}$ mol de moléculas de Br_2)
hidrógeno	1.0	1.0 g de H_2	13 6.02×10^{23} átomos de H o 1 mol de átomos de H (3.01×10^{23} moléculas de H_2 o $\frac{1}{2}$ mol de moléculas de H_2)
azufre	32.1	32.1 g de S_8	14 6.02×10^{23} átomos de S o 1 mol de átomos de S (0.753×10^{23} moléculas de S_8 o $\frac{1}{8}$ mol de moléculas de S_8)

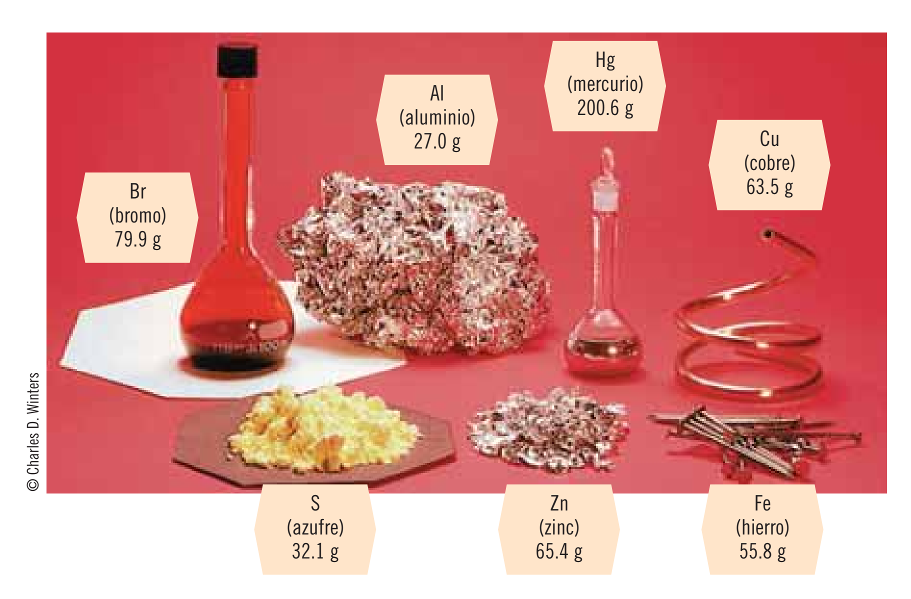


Figura 2.4 Una mol de átomos de algunos elementos comunes.

En este libro solemos resolver problemas con masas atómicas o masas formulares redondeadas a un solo decimal. Redondeamos la respuesta aún más si los datos iniciales no tienen el mismo número de cifras significativas que se obtienen al utilizar las masas atómicas redondeadas. En forma semejante, si los datos iniciales indican que se justifican más cifras significativas, volvemos a resolver los problemas usando masas atómicas o masas formulares con más decimales.

▶ En concordancia con las cuatro cifras significativas, aquí 1 mol de átomos Fe = 55.85 g de Fe.

NALICE

Cuando se le da la masa (o peso) de cualquier sustancia en gramos (o en cualquier otra unidad de masa o peso), casi siempre necesita convertirla a moles para hacer cálculos químicos. El peso formular siempre es mayor a 1 (excepto para los átomos de H), de tal manera que el número de moles en la muestra es siempre un número más pequeño que el de la masa en gramos.

Ejemplo 2.4 Moles de átomos

¿Cuántas moles de átomos hay en 136.9 g de hierro metálico?

Estrategia

La masa atómica del hierro es de 55.85 uma. Esto nos dice que la masa molar del hierro es de 55.85 g/mol o que una mol de átomos de hierro son 55.85 g de hierro. Esto podemos expresarlo con dos factores unitarios:

$$\frac{1 \text{ mol de átomos de Fe}}{55.85 \text{ g de Fe}} \quad \text{o} \quad \frac{55.85 \text{ g de Fe}}{1 \text{ mol de átomos de Fe}}$$

Como la masa de una mol de átomos de hierro es de 55.85 g de hierro, esperaríamos en 136.93 g un número no muy grande de moles (más de 1, menos de 10).

Respuesta

$$\underline{?} \text{ moles de átomos de Fe} = 136.9 \text{ g de Fe} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de Fe}}{55.85 \text{ g de Fe}} = 2.451 \text{ moles de átomos de Fe}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 32 y 40.

Una vez que se conocen las moles de átomos de un elemento, se puede calcular el número de átomos de la muestra, como se ilustra en el ejemplo 2.5.

Ejemplo 2.5 Número de átomos

¿Cuántos átomos hay en 2.451 moles de hierro?

Estrategia

Una mol de átomos de un elemento tiene el número de Avogadro de átomos o 6.022×10^{23} átomos, lo cual nos permite establecer dos factores unitarios

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol de átomos}} \quad \text{o} \quad \frac{1 \text{ mol de átomos}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}$$

Respuesta

$$\underline{?} \text{ átomos de Fe} = 2.451 \text{ moles de átomos de Fe} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de Fe}}{1 \text{ mol de átomos de Fe}} = 1.476 \times 10^{24} \text{ átomos de Fe}$$

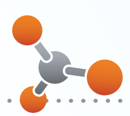
Esperamos que el número de átomos en más de dos moles de átomos sea un número muy grande. Escrito en notación no científica, este número es 1 476 000 000 000 000 000 000 000.

Ahora debe resolver el ejercicio 42.

NALICE

Trate de dar nombre a este número con sus muchos ceros. Una mol de cualquier cosa contiene un inmenso número de átomos o moléculas (número de Avogadro). Por lo tanto, el número de átomos o moléculas siempre es mucho más grande que el número de moles o la masa en gramos. Asegúrese de escribir las unidades a lo largo de todo el cálculo.

Si conocemos la masa atómica de un elemento con base en la escala de carbono-12, podemos usar el concepto de mol y el número de Avogadro para calcular la masa *promedio*, en gramos, de un átomo de un elemento.



QUÍMICA APLICADA

Número de Avogadro

Si piensa que el valor del número de Avogadro, 6.022×10^{23}, es demasiado grande para resultar de utilidad a alguien que no sea químico, observe el cielo en una noche clara y podrá ver a lo más 3000 estrellas a simple vista, pero el número total de estrellas arremolinadas a su alrededor en el universo conocido es casi igual al número de Avogadro. Sólo piense que el universo que se conoce tiene alrededor de una mol de estrellas. No tiene que salir de la Tierra para encontrar números tan grandes. El volumen de agua del Océano Pacífico es del orden de 6×10^{23} ml y su masa más o menos de 6×10^{23} g.

El número de Avogadro es casi incomprensiblemente grande. Por ejemplo, si repartieran una mol de dólares a un ritmo de 1 millón por segundo, comenzando en el momento que se formó la Tierra hace casi 4.5 miles de millones de años, ¿quedarían algunos por repartir? Para su sorpresa, todavía quedarían tres cuartas partes de la mol de dólares original y llevaría casi 14 500 000 000 años más para repartir el dinero restante a $1 millón por segundo.

Las computadoras nos pueden brindar otro ejemplo de la magnitud del número de Avogadro. Si una computadora pudiera contar hasta un billón por segundo, tardaría alrededor de 20 millones de años en contar 6×10^{23}. En contraste, la historia humana registrada sólo es de unos cuantos miles de años atrás.

El tamaño impresionantemente grande del número de Avogadro puede darnos una idea del tamaño muy pequeño de las moléculas individuales. Ahora suponga que una gota de agua se evapora en una hora y hay alrededor de 20 gotas en un mililitro de agua, el cual pesa un gramo. Por lo tanto, la masa de una gota de agua es de 0.05 g. Entonces, ¿cuántas moléculas de agua se evaporan por segundo?

$$\frac{\text{Moléculas de } H_2O}{1\text{ s}} = \frac{0.05\text{ g de } H_2O}{1\text{ h}} \times \frac{1\text{ mol de } H_2O}{18\text{ g de } H_2O} \times \frac{6 \times 10^{23}\text{ moléculas de } H_2O}{1\text{ mol de } H_2O} \times \frac{1\text{ h}}{60\text{ min}} \times \frac{1\text{ min}}{60\text{ s}}$$

$$= 5 \times 10^{17}\text{ moléculas de } H_2O/\text{s}$$

5×10^{17} moléculas de H_2O evaporándose por segundo son 500 millones de billones de moléculas, un número más allá de nuestra comprensión. Este cálculo nos ayuda a darnos cuenta de que las moléculas de agua son increíblemente pequeñas, y que en una sola gota de agua hay alrededor de 1.7×10^{21} moléculas.

Tener una noción de la vastedad del número de Avogadro nos ayuda a percatarnos del volumen extremadamente pequeño que ocupan los átomos, las moléculas y los iones en forma individual.

Ronald DeLorenzo
Middle Georgia College
Concepto original de Larry Nordell

Ejemplo 2.6 Masa de los átomos

Calcule la masa promedio, en gramos, de un átomo de hierro.

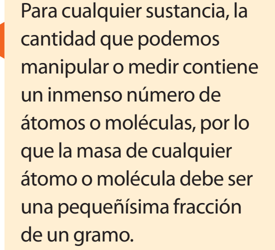
Estrategia

Pronosticamos que la masa de un átomo en gramos será un número *muy* pequeño; sabemos que la masa de una mol de átomos de Fe es de 55.85 g y que tiene 6.022×10^{23} átomos de Fe; entonces, con esta información establecemos factores unitarios para efectuar la conversión buscada.

Respuesta

$$\frac{?\text{ g de Fe}}{\text{átomo de Fe}} = \frac{55.85\text{ g de Fe}}{1\text{ mol de átomos de Fe}} = \frac{1\text{ mol de átomos de Fe}}{6.022 \times 10^{23}\text{ átomos de Fe}} = \frac{9.274 \times 10^{-23}\text{ g}}{\text{de Fe/átomo de Fe}}$$

Con esto podemos advertir que la masa promedio de un átomo de Fe es de 9.274×10^{-23} g; esto es, 0.00000000000000000000009274 g.



ANALICE

Para cualquier sustancia, la cantidad que podemos manipular o medir contiene un inmenso número de átomos o moléculas, por lo que la masa de cualquier átomo o molécula debe ser una pequeñísima fracción de un gramo.

Con el ejemplo 2.6 estamos demostrando que los átomos son muy pequeños y por qué es necesario utilizar números grandes de átomos en el trabajo práctico, y el ejemplo siguiente nos ayudará a apreciar la enorme magnitud del número de Avogadro.

Ejemplo 2.7 Número de Avogadro

Una pila de 500 hojas de papel para escribir a máquina tiene un espesor de 1.9 pulgadas. Calcule el espesor, en pulgadas y millas, de una pila que contenga una mol (número de Avogadro) de hojas de este papel.

Estrategia

A partir de los datos que tenemos, de los factores de conversión de la tabla 1.8 y del número de Avogadro, establecemos factores unitarios.

Respuesta

$$\underline{?}\text{ pulg} = 1\text{ mol de hojas} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\text{ hojas}}{1\text{ mol de hojas}} \times \frac{1.9\text{ pulg}}{500\text{ hojas}} = 2.3 \times 10^{21}\text{ pulg}$$

$$\underline{?}\text{ mi} = 2.3 \times 10^{21}\text{ pulg} \times \frac{1\text{ pie}}{12\text{ pulg}} \times \frac{1\text{ mi}}{5280\text{ pies}} = 3.6 \times 10^{16}\text{ mi}$$

En comparación, el Sol está aproximadamente a 93 millones de millas de la Tierra. Esta pila de papel estaría constituida por 390 millones de pilas que cubrirían la distancia de la Tierra al Sol.

▶ Imagine el número de árboles que se necesitan para fabricar esta enormidad de hojas de papel, la cual pesaría más o menos 5×10^{20} kg, lo que excede con mucho la masa total de árboles de la Tierra. La masa total de la Tierra es del orden de 6×10^{24} kg.

Sugerencia para resolver problemas ¿Cuándo redondeamos?

Aunque el número 1.9 tiene dos cifras significativas, tomamos los demás números del ejemplo 2.7 para más cifras significativas. Fue hasta el final cuando redondeamos al número apropiado de cifras significativas. Los dígitos que intervienen en conversiones de distancia son números exactos.

2.6 Masas formulares, masas moleculares y moles

▶ La masa formular se llama así en lugar de peso formular para mayor exactitud.

La **masa formular** (MF) de una sustancia es igual a la suma de las masas atómicas de los elementos de la fórmula, tomados el número de veces que aparece el elemento en la fórmula. Por lo tanto, una masa formular es igual a la masa de una unidad formular en unidades de masa atómica.

Las masas formulares, al igual que las masas atómicas en que se basan, son masas relativas. La masa formular del hidróxido de sodio, NaOH (redondeada al 0.1 uno más cercano), se obtiene como sigue.

Número de átomos del tipo enunciado	× Masa de 1 átomo	= Masa que aporta el elemento
1 × Na = 1	× 23.0 uma	= 23.0 uma de Na
1 × H = 1	× 1.0 uma	= 1.0 uma de H
1 × O = 1	× 16.0 uma	= 16.0 uma de O
		Masa formular de NaOH = 40.0 uma

El término "masa formular" es de uso correcto cuando se trata de sustancias iónicas o moleculares. Cuando nos referimos de manera específica a sustancias moleculares (no iónicas), esto es, sustancias que existen como moléculas discretas, utilizamos el término **masa molecular** (MM).

Ejemplo 2.8 Masas formulares

Calcule la masa formular del ácido acético (vinagre), CH_3COOH. Utilice los valores redondeados de las masas atómicas que aparecen en la Tabla Internacional de Masas Atómicas al final del libro.

Estrategia

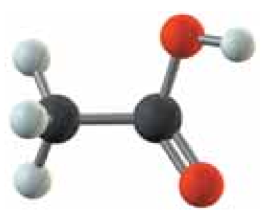
Se suman las masas atómicas de los elementos de la fórmula, multiplicados por las veces que estos aparecen en la fórmula.

Respuesta

Número de átomos del tipo enunciado	× Masa de 1 átomo	= Masa que aporta el elemento
$2 \times C = 2$	$\times$ 12.0 uma	= 24.0 uma de C
$4 \times H = 4$	$\times$ 1.0 uma	= 4.0 uma de H
$2 \times O = 2$	$\times$ 16.0 uma	= 32.0 uma de O

Masa formular (masa molecular) del ácido acético (vinagre) = 60.0 uma

Ahora debe resolver el ejercicio 28.



A Modelo de barras y esferas del CH_3COOH

B Modelo compacto de una molécula de ácido acético, CH_3COOH

La cantidad de sustancia cuya masa en gramos es numéricamente igual a su masa formular en uma, tiene 6.022×10^{23} unidades formulares o una *mol* de sustancia; ésta suele recibir el nombre de masa molar de la sustancia. El valor numérico de la masa molar es *numéricamente igual* al de la masa formular de la sustancia (la masa atómica de los átomos de los elementos) y sus unidades son gramos/mol (g/mol).

La masa formular es la suma de las masas atómicas. La masa atómica más pequeña (H) es de 1.0; por lo tanto, todas las demás masas formulares deben ser mayores a 1 uma.

Una mol de hidróxido de sodio son 40.0 g de NaOH y una mol de ácido acético son 60.0 g de CH_3COOH; una mol de cualquier sustancia molecular contiene 6.02×10^{23} moléculas de esa sustancia, como se ilustra en la tabla 2.4.

Puesto que a temperaturas ordinarias no existen moléculas sencillas de NaCl, resulta inapropiado decir "la masa molecular" del NaCl o de todo compuesto iónico. Una mol de un compuesto iónico tiene 6.02×10^{23} *unidades formulares* de la sustancia. Recuerde que una unidad formular de cloruro de sodio está constituida por un ion sodio, Na^+, y un ion cloruro, Cl^-. Una mol, o 58.4 g, de NaCl tiene 6.02×10^{23} iones Na^+ y 6.02×10^{23} iones Cl^- (tabla 2.5).

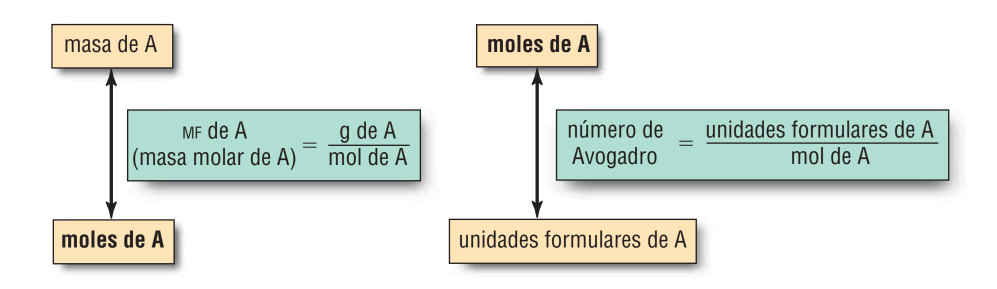
Tabla 2.4 Una mol de algunas sustancias moleculares comunes

Sustancia	Masa molecular	Una muestra con masa de	Contiene
oxígeno	32.0 g/mol	32.0 g de O_2	1 mol de moléculas de O_2 6.02×10^{23} moléculas de O_2 ($2 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de O)
agua	18.0 g/mol	18.0 g de H_2O	1 mol de moléculas de H_2O o 6.02×10^{23} moléculas de H_2O ($2 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de H y 6.02×10^{23} átomos de O)
metano	16.0 g/mol	16.0 g de CH_4	1 mol de moléculas de CH_4 o 6.02×10^{23} moléculas de CH_4 ($4 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de H y 6.02×10^{23} átomos de C)
sacarosa (azúcar)	342.3 g/mol	342.3 g de $C_{12}H_{22}O_{11}$	1 mol de moléculas de $C_{12}H_{22}O_{11}$ o 6.02×10^{23} moléculas de sacarosa ($12 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de C, $22 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de H y $11 \times 6.02 \times 10^{23}$ átomos de O)

Tabla 2.5 Una mol de algunos compuestos iónicos

Compuesto	Peso formular	Una muestra con masa de 1 mol	Contiene
cloruro de sodio	58.4 g/mol	58.4 g de NaCl	$(6.02 \times 10^{23}$ iones Na^+ o 1 mol de iones $Na^+)$ *y* $(6.02 \times 10^{23}$ iones Cl^- o 1 mol de iones $Cl^-)$
cloruro de calcio	111.0 g/mol	111.0 g de $CaCl_2$	$(6.02 \times 10^{23}$ iones Ca^{2+} o 1 mol de iones $Ca^{2+})$ *y* $(2 \times 6.02 \times 10^{23}$ iones Cl^- o 2 mol de iones $Cl^-)$
sulfato de aluminio	342.1 g/mol	342.1 g de $Al_2(SO_4)_3$	$(2 \times 6.02 \times 10^{23}$ iones Al^{3+} o 1 mol de iones $Al^{3+})$ *y* $(3 \times 6.02 \times 10^{23}$ iones SO_4^{2-} o 3 mol de iones $SO_4^{2-})$

El concepto de mol, junto con el número de Avogadro, permite hacer conexiones importantes entre las siguientes propiedades extensivas de sustancia: masa, moles de sustancia y número de moléculas o iones. Esto se resume en el esquema siguiente.



Los ejemplos que siguen muestran las relaciones entre números de moléculas, átomos o unidades formulares y sus masas.

Ejemplo 2.9 Masas de moléculas

¿Cuál es la masa en gramos de 10.0 millones de moléculas de SO_2?

Estrategia

Una mol de SO_2 tiene 6.02×10^{23} moléculas y su masa es de 64.1 gramos.

Respuesta

$$\underline{\ ?\ } \text{ g de } SO_2 = 10.0 \times 10^6 \text{ moléculas de } SO_2 \times \frac{64.1 \text{ g de } SO_2}{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } SO_2}$$

$$= 1.06 \times 10^{15} \text{ g de } SO_2$$

La masa de diez millones de moléculas de SO_2 es apenas de 0.00000000000000106 g. Las balanzas analíticas de uso común pueden pesar hasta ± 0.0001 g.

Ahora debe resolver el ejercicio 44.

ANALICE

Cuando se necesitan menos de cuatro cifras significativas en los cálculos, se puede redondear el número de Avogadro a 6.02×10^{23}. La masa de cualquier molécula es un pequeñísimo número de gramos.

Ejemplo 2.10 Moles

¿Cuántas *a*) moles de O_2, *b*) moléculas de O_2 y *c*) átomos de O hay en 40.0 g de oxígeno gaseoso (dioxígeno) a 25 °C?

Estrategia

Establecemos los factores unitarios que necesitamos a partir de las igualdades siguientes: *a*) la masa de una mol de O_2 es de 32.0 g (masa molar O_2 = 32.0 g/mol); *b*) una mol de O_2 tiene 6.02×10^{23} moléculas de O_2; *c*) una molécula de O_2 tiene dos átomos de O.

Respuesta

Una mol de O_2 tiene 6.02×10^{23} moléculas de O_2 y su masa es de 32.0 g.

a) $$\underline{?}\ \text{mol de } O_2 = 40.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} = 1.25 \text{ mol de } O_2$$

b) $$\underline{?}\ \text{moléculas de } O_2 = 40.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2}$$

$$= 7.52 \times 10^{23} \text{ moléculas}$$

O bien, podemos usar las moles de O_2 calculadas en *a*) para obtener el número de moléculas de O_2

$$\underline{?}\ \text{moléculas de } O_2 = 1.25 \text{ mol de } O_2 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 7.52 \times 10^{23} \text{ moléculas de } O_2$$

c) $$\text{átomos de O} = 40.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{6.02 \times 10^{23} \text{ moléculas de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} \times \frac{2 \text{ átomos de O}}{1 \text{ molécula de } O_2}$$

$$= 1.50 \times 10^{24} \text{ átomos de O}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 36.

NALICE

Use factores unitarios para facilitar las conversiones. *a*) El número de moles siempre es menor que la masa en gramos. *b*), *c*) El número de moléculas y el número de átomos siempre es *mucho* mayor que el número de moles presente.

Ejemplo 2.11 Número de átomos

Calcule el número de átomos de hidrógeno que hay en 39.6 g de sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$.

Estrategia

Una mol de $(NH_4)_2SO_4$ tiene 6.02×10^{23} unidades formulares de masa igual a 132.1 g.

g de $(NH_4)_2SO_4$ ⟶ moles de $(NH_4)_2SO_4$ ⟶ unidades formulares de $(NH_4)_2SO_4$ ⟶ átomos de H

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{átomos de H} = 39.6 \text{ g de } (NH_4)_2SO_4 \times \frac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2SO_4}{132.1 \text{ g de } (NH_4)_2SO_4} \times$$

$$\frac{6.02 \times 10^{23} \text{ unidades formulares de } (NH_4)_2SO_4}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2SO_4} \times \frac{8 \text{ átomos de H}}{1 \text{ unidad formular de } (NH_4)_2SO_4}$$

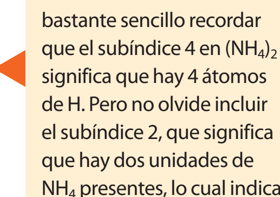
$$= 1.44 \times 10^{24} \text{ átomos de H}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 34.

▶ En el ejemplo 2.11 relacionamos *a*) gramos con moles, *b*) moles con unidades formulares y *c*) unidades formulares con átomos de H.

ANALICE

Recuerde incluir ambos "tipos" de subíndices al momento de averiguar el número de átomos. Es bastante sencillo recordar que el subíndice 4 en $(NH_4)_2$ significa que hay 4 átomos de H. Pero no olvide incluir el subíndice 2, que significa que hay dos unidades de NH_4 presentes, lo cual indica que hay 8 átomos de H.



2.7 Composición porcentual y fórmula de compuestos

▶ MA = masa atómica
MM = masa molecular

Para comprobar, vemos que los porcentajes suman 100%.

Cuando se conoce la fórmula de un compuesto, su composición química puede expresarse como la masa porcentual de cada elemento en el compuesto (composición porcentual); por ejemplo, una molécula de dióxido de carbono, CO_2, tiene un átomo de C y dos átomos de O. El porcentaje es la parte dividida entre el total multiplicado por 100% (más sencillo, partes por 100). Así, podemos representar la composición porcentual del dióxido de carbono como sigue:

$$\%C = \frac{\text{masa de C}}{\text{masa de } CO_2} \times 100\% = \frac{\text{MA de C}}{\text{MM de } CO_2} \times 100\% = \frac{12.0 \text{ uma}}{44.0 \text{ uma}} \times 100\% = 27.3\% \text{ C}$$

$$\%O = \frac{\text{masa de O}}{\text{masa de } CO_2} \times 100\% = \frac{2 \times \text{MA de O}}{\text{MM de } CO_2} \times 100\% = \frac{2(16.0 \text{ uma})}{44.0 \text{ uma}} \times 100\% = 72.7\% \text{ O}$$

Una *mol* de CO_2 (44.0 g) tiene una *mol* de átomos de C (12.0 g) y dos *moles* de átomos de oxígeno (32.0 g); por esta razón pudimos utilizar las masas en el cálculo precedente. Estos números son iguales a los que usamos, sólo las unidades son distintas. En el ejemplo 2.12 basaremos el cálculo en una *mol* en lugar de hacerlo en una *molécula*.

Ejemplo 2.12 Composición porcentual

Calcule la composición porcentual en masa del HNO_3.

Estrategia

Como en el ejemplo 2.8, primero calculamos la masa de una mol. A continuación expresamos la masa de cada elemento en forma porcentual.

Respuesta

Primero se calcula la masa molar de HNO_3.

Número de moles de átomos	× Masa de 1 mol de átomos	= Masa que aporta el elemento
1 × H = 1	× 1.0 g	= 1.0 g de H
1 × N = 1	× 14.0 g	= 14.0 g de N
3 × O = 3	× 16.0 g	= 48.0 g de O
		Masa de 1 mol de HNO_3 = 63.0 g

▶ Cuando los químicos usan el signo %, significa que se trata de porcentaje en masa a menos que se especifique otra cosa.

Ahora, su composición porcentual es

$$\% \text{ H} = \frac{\text{masa de H}}{\text{masa de } HNO_3} \times 100\% = \frac{1.0 \text{ g}}{63.0 \text{ g}} \times 100\% = 1.6\% \text{ H}$$

$$\% \text{ N} = \frac{\text{masa de N}}{\text{masa de } HNO_3} \times 100\% = \frac{14.0 \text{ g}}{63.0 \text{ g}} \times 100\% = 22.2\% \text{ N}$$

$$\% \text{ O} = \frac{\text{masa de O}}{\text{masa de } HNO_3} \times 100\% = \frac{48.0 \text{ g}}{63.0 \text{ g}} \times 100\% = 76.2\% \text{ O}$$

$$\text{Total} = 100.0\%$$

Ahora debe resolver el ejercicio 62.

El ácido nítrico es 1.6% H, 22.2% N y 76.2% O en masa. Todas las muestras puras de HNO_3 tienen esta composición, de acuerdo con la ley de proporciones definidas o constantes.

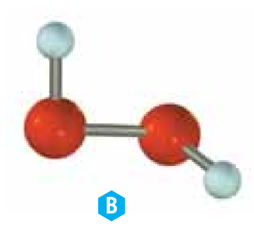
Sugerencia para resolver problemas El total es igual a la suma de sus partes

La suma de los porcentajes debe ser 100%; sin embargo, en los cálculos no se eliminan los errores por redondeo y pueden obtenerse totales como 99.9% o 100.1%. Como alternativa, podemos hacer lo siguiente: si conocemos todos los porcentajes excepto uno, podemos restar de 100% la suma de ellos y así obtener el valor que falta.

2.8 Determinación de fórmulas a partir de la composición elemental

La **fórmula mínima** o **empírica** de un compuesto es la proporción más pequeña en números enteros de átomos presentes. En los compuestos moleculares, la **fórmula molecular** indica el número *real* de átomos presentes en una molécula del compuesto. Puede ser igual al de la fórmula mínima o un múltiplo entero de ésta. Por ejemplo, tanto la fórmula mínima como la fórmula molecular del agua es H_2O; sin embargo, en el peróxido de hidrógeno, la fórmula mínima es HO y la fórmula molecular es H_2O_2.

A



B

Modelo de barras y esferas de *a*) una molécula de agua, H_2O, y *b*) una molécula de peróxido de hidrógeno, H_2O_2.

Cada año, miles de nuevos compuestos se preparan en los laboratorios o se descubren en la naturaleza, y uno de los primeros pasos para caracterizar un nuevo compuesto es la determinación de su composición porcentual. Se efectúa un *análisis cualitativo* para determinar qué elementos forman el compuesto y a continuación se hace un *análisis cuantitativo* para determinar la *cantidad* de cada elemento. Una vez que se conoce la composición porcentual de un compuesto (o su composición elemental en masa), puede determinarse su fórmula mínima.

Ejemplo 2.13 Fórmula mínima

Los compuestos que contienen azufre y oxígeno son graves contaminantes del aire y son la causa principal de la lluvia ácida. El análisis de un compuesto puro indica que contiene el 50.1% de azufre y el 49.9% de oxígeno en masa. ¿Cuál es la fórmula mínima del compuesto?

Estrategia

Una mol de átomos de cualquier elemento tiene 6.02×10^{23} átomos; por lo tanto, la proporción de moles de átomos de cualquier muestra es igual que la proporción de átomos en ese compuesto. Este cálculo se efectúa en dos pasos.

Paso 1: Consideremos 100.0 g de compuesto, el cual contiene 50.1 g de S y 49.9 g de O. Calculamos el número de moles de cada uno.

Paso 2: Entonces calculamos la proporción de números enteros entre esos números para obtener la proporción de átomos que hay en la muestra y con ello la fórmula mínima del compuesto.

▶ Recuerde que *porcentaje* significa "partes por cien".

Respuesta

Paso 1: $$\underline{?} \text{ mol de átomos S} = 50.1 \text{ g de S} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de S}}{32.1 \text{ g de S}} = 1.56 \text{ mol de átomos de S}$$

$$\underline{?} \text{ mol de átomos O} = 49.9 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de O}}{16.0 \text{ g de O}} = 3.12 \text{ mol de átomos de O}$$

▶ Una manera sencilla y útil para obtener la proporción de números enteros entre varios números es: *a*) dividir cada número entre el más pequeño y entonces, *b*) si es necesario, multiplicar todos los resultados por el mismo número entero que permita eliminar fracciones.

Paso 2: Ahora sabemos que 100.0 g de compuesto contienen 1.56 moles de átomos de S y 3.12 moles de átomos de O. Ahora determinamos la proporción de números enteros entre estos números, que nos da la proporción de átomos de la fórmula mínima.

$$\frac{1.56}{1.56} = 1.00 \text{ S}$$

$$\frac{3.12}{1.56} = 2.00 \text{ O}$$

SO_2

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

▶ La columna "Masa relativa del elemento" es proporcional a la masa, en gramos, de cada elemento. Con esta interpretación, la columna siguiente podría tener el encabezado "Número relativo de moles de átomos". Con éste, la última columna representaría la proporción mínima de números enteros de átomos. Pero como una mol siempre tiene el mismo número de objetos (átomos), la proporción es igual al número entero más pequeño de átomos.

La solución del ejemplo 2.13 puede efectuarse en forma tabular.

Elemento	Masa relativa del elemento	Número relativo de átomos (divida la masa entre la MA)	Divida entre el número más pequeño	Proporción mínima de números enteros de átomos
S	50.1	$\frac{50.1}{32.1} = 1.56$	$\frac{1.56}{1.56} = 1.00$ S	SO_2
O	49.9	$\frac{49.9}{16.0} = 3.12$	$\frac{3.12}{1.56} = 2.00$ O	

Esta forma tabular brinda una forma conveniente para resolver problemas de fórmula mínima, como se ilustra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 2.14 Fórmula mínima

Una muestra de 20.882 g de un compuesto iónico contiene 6.072 g de Na, 8.474 g de S y 6.336 g de O. Determine su fórmula mínima.

Estrategia

Seguimos el razonamiento del ejemplo 2.13, así que calculamos las moles de cada elemento y la proporción entre ellos; aquí utilizaremos el formato tabular que se acaba de ilustrar.

Respuesta

Elemento	Masa relativa del elemento	Número relativo de átomos (divida la masa entre la MA)	Divida entre el número más pequeño	Convierta las fracciones a números enteros (multiplique por un entero)	Proporción mínima de números enteros de átomos
Na	6.072	$\frac{6.072}{23.0} = 0.264$	$\frac{0.264}{0.264} = 1.00$	$1.00 \times 2 = 2$ Na	
S	8.474	$\frac{8.474}{32.1} = 0.264$	$\frac{0.264}{0.264} = 1.00$	$1.00 \times 2 = 2$ S	$Na_2S_2O_3$
O	6.336	$\frac{6.336}{16.0} = 0.396$	$\frac{0.396}{0.264} = 1.50$	$1.50 \times 2 = 3$ O	

La proporción de átomos de la fórmula mínima *debe ser una proporción de números enteros* (por definición). Para convertir la proporción 1:1:1.5 en una proporción de números enteros, cada número de esta proporción se multiplicó por 2, lo que da como resultado la fórmula mínima $Na_2S_2O_3$.

Ahora debe resolver el ejercicio 56.

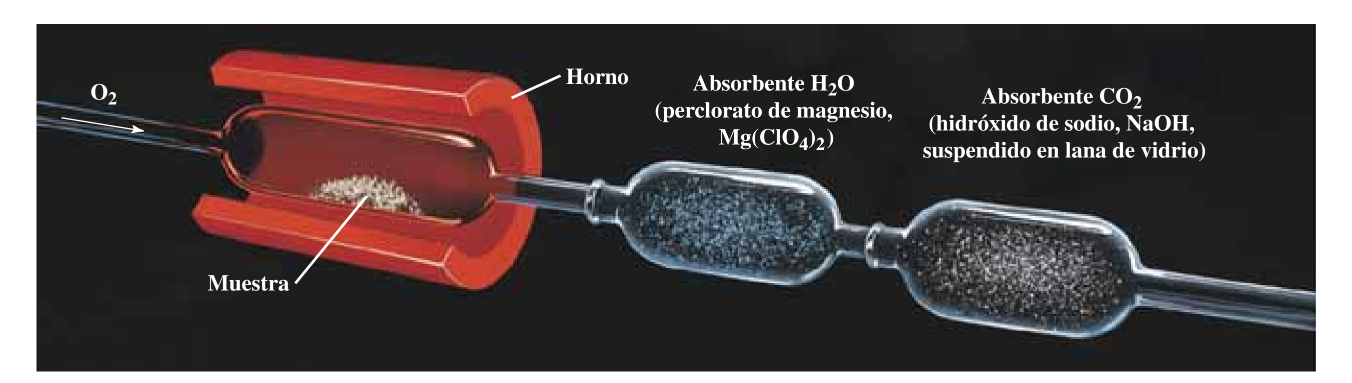


Figura 2.5 Tren de combustión que se utiliza para el análisis de carbono-hidrógeno. El incremento de masa del absorbente del H_2O puede convertirse en la cantidad de hidrógeno presente, en tanto que el aumento de masa del absorbente de CO_2 puede utilizarse para calcular la cantidad de carbono presente.

Sugerencia para resolver problemas Saber expresar fracciones comunes en forma decimal

Como se ilustra en el ejemplo 2.14, en ocasiones debemos convertir una fracción en un número entero y esto se hace multiplicando la fracción por el número correcto. Primero debemos identificar a qué fracción equivale la parte decimal diferente de cero. Pueden ser de utilidad los equivalentes decimales de las fracciones siguientes.

Equivalente decimal (con dos decimales)	Fracción	Para convertir en entero, multiplicar por
0.50	$\frac{1}{2}$	2
0.33	$\frac{1}{3}$	3
0.67	$\frac{2}{3}$	3
0.25	$\frac{1}{4}$	4
0.75	$\frac{3}{4}$	4
0.20	$\frac{1}{5}$	5

Las fracciones $\frac{2}{5}$, $\frac{3}{5}$, y $\frac{4}{5}$ son iguales a 0.40, 0.60 y 0.80, respectivamente, y éstas deben multiplicarse por 5.

Cuando utilizamos el procedimiento, es frecuente obtener números como 0.99 y 1.52; como los resultados que se obtienen al analizar muestras suelen tener algún error (al igual que los errores de redondeo), interpretamos 0.99 como 1.0 y 1.52 como 1.5.

NALICE

Una fórmula (empírica) simplificada debe tener únicamente subíndices enteros sin factores comunes.

NALICE

¡No olvide multiplicar *todos* los coeficientes calculados por este método de factor común para obtener los coeficientes enteros finales!

Millones de compuestos contienen carbono, hidrógeno y oxígeno. El análisis de carbono e hidrógeno se efectúa en un sistema de combustión C-H (figura 2.5). En un horno se quema una muestra de un compuesto cuya masa se conoce con exactitud utilizando una corriente de oxígeno. Esta técnica suele conocerse con el nombre de *análisis por combustión*. El carbono y el hidrógeno de la muestra se convierten en dióxido de carbono y vapor de agua, respectivamente. Entonces, el incremento de masa de los absorbentes de CO_2 y H_2O puede relacionarse con las masas y porcentajes de carbono e hidrógeno de la muestra original.

▶ Los hidrocarburos se obtienen del carbón mineral (hulla) y del alquitrán de hulla, así como de yacimientos (pozos) de petróleo y gas. El uso principal de los hidrocarburos es como combustible. Los hidrocarburos más simples son:

metano	CH_4
etano	C_2H_6
propano	C_3H_8
butano	C_4H_{10}

Ejemplo 2.15 Composición porcentual

Los hidrocarburos son compuestos orgánicos constituidos únicamente por carbono e hidrógeno. Una muestra pura de 0.1647 g de hidrocarburo se quemó en un tren de combustión para dar 0.4931 g de CO_2 y 0.2691 g de H_2O. Determine las masas de carbono e hidrógeno de la muestra y los porcentajes de estos elementos en este hidrocarburo.

Estrategia

Paso 1: Utilizamos la masa observada de CO_2, 0.4931 g, para determinar la masa de carbono presente en la muestra original. En cada mol de CO_2, 44.01 g, hay una mol de átomos de carbono, 12.01 g. Con esta información constituimos el factor unitario

$$\frac{12.01 \text{ g de C}}{44.01 \text{ g de } CO_2}$$

Paso 2: De igual manera, utilizamos la masa observada de H_2O, 0.2691 g, para calcular la cantidad de hidrógeno presente en la muestra original. Utilizamos el hecho de que hay dos moles de átomos de hidrógeno, 2.016 g por mol de H_2O, 18.02 g, para establecer el factor unitario

$$\frac{2.016 \text{ g de H}}{18.02 \text{ g de } H_2O}$$

Paso 3: Entonces calculamos los porcentajes en masa de cada elemento mediante la relación

$$\% \text{ de elemento} = \frac{\text{g de elemento}}{\text{g de muestra}} \times 100\%$$

Respuesta

Paso 1: $\underline{?} \text{ g de C} = 0.4931 \text{ g de } CO_2 \times \frac{12.01 \text{ g de C}}{44.01 \text{ g de } CO_2} = 0.1346 \text{ g de C}$

Paso 2: $\underline{?} \text{ g de H} = 0.2691 \text{ g de } H_2O \times \frac{2.016 \text{ g de H}}{18.02 \text{ g de } H_2O} = 0.03010 \text{ g de H}$

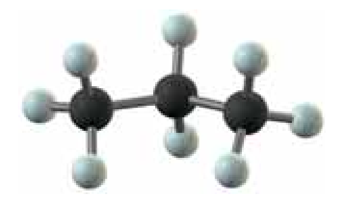
Paso 3: $\% \text{ de C} = \frac{0.1346 \text{ g de C}}{0.1647 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 81.72\% \text{ de C}$

$\% \text{ de H} = \frac{0.03010 \text{ g de H}}{0.1647 \text{ g de muestra}} \times 100\% = 18.28\% \text{ de H}$

Total = 100.00%

Ahora debe resolver el ejercicio 66.

► Se podría calcular la masa de H restando la masa de C de la masa de la muestra. Sin embargo, es una buena práctica experimental, cuando es posible, basarse en ambas mediciones experimentales, como se hizo aquí. Esto ayuda a buscar errores en el análisis o en el cálculo.



¿Puede demostrar que el hidrocarburo del ejemplo 2.15 es propano, C_3H_8?

Cuando el compuesto que se analiza tiene oxígeno, el cálculo de la cantidad o porcentaje de oxígeno en la muestra es un poco diferente, ya que parte del oxígeno del CO_2 y del H_2O que se forman proviene de la muestra y la otra parte de la corriente de oxígeno que se suministra. Por esta razón, no podemos determinar en forma directa la cantidad de oxígeno de la muestra. El enfoque es analizar lo que hicimos en el ejemplo 2.15 para todos los elementos *excepto* el oxígeno. De la masa original de muestra restamos la suma de sus masas para obtener la masa de oxígeno. En el ejemplo siguiente se ilustra este cálculo.

© C. Paxton & J. Farrow/Photo Researchers, Inc.

La glucosa, un azúcar simple, es el componente principal de los sueros de aplicación intravenosa y su nombre común es dextrosa. También es uno de los productos del metabolismo de los carbohidratos.

Ejemplo 2.16 Composición porcentual

Una muestra de 0.1014 g de glucosa purificada se quemó en un tren de combustión C-H y produjo 0.1486 g de CO_2 y 0.0609 g de H_2O. El análisis elemental de la glucosa indica sólo la presencia de carbono, hidrógeno y oxígeno. Determine la masa de C, H y O de la muestra y el porcentaje de estos elementos en la glucosa.

Estrategia

Pasos 1 y 2: Al igual que lo hicimos en el ejemplo 2.15, primero calculamos las masas de carbono e hidrógeno.

Paso 3: El resto debe ser oxígeno, pues se ha demostrado que la glucosa sólo contiene C, H y O. De la masa total de muestra restamos las masas de C y H.

Paso 4: A continuación calculamos el porcentaje en masa de cada elemento.

Respuesta

Paso 1: $\underline{?}$ g de C = 0.1486 g de $CO_2 \times \frac{12.01 \text{ g de C}}{44.01 \text{ g de } CO_2} = 0.04055$ g de C

Paso 2: $\underline{?}$ g de H = 0.0609 g de $H_2O \times \frac{2.016 \text{ g de H}}{18.02 \text{ g de } H_2O} = 0.00681$ g de H

Paso 3: $\underline{?}$ g de O = 0.1014 g de muestra − [0.04055 g de C + 0.00681 g de H] = 0.0540 g de O

Paso 4: Ahora podemos calcular el porcentaje en masa de cada elemento:

$$\% \text{ de C} = \frac{0.04055 \text{ g de C}}{0.1014 \text{ g}} \times 100\% = 39.99\% \text{ de C}$$

$$\% \text{ de H} = \frac{0.00681 \text{ g de H}}{0.1014 \text{ g}} \times 100\% = 6.72\% \text{ de H}$$

$$\% \text{ de O} = \frac{0.0540 \text{ g de O}}{0.1014 \text{ g}} \times 100\% = 53.2\% \text{ de O}$$

Total = 99.9%

Ahora debe resolver el ejercicio 68.

► Decimos que la masa de O en la muestra se calcula por *diferencia.*

2.9 Determinación de fórmulas moleculares

Con la composición porcentual sólo podemos obtener fórmulas mínimas; para determinar la fórmula molecular de un compuesto molecular, debe conocerse *tanto* su fórmula *empírica* como su masa molecular. En los capítulos 12 y 14 estudiaremos algunos métodos para determinar las masas moleculares por medios experimentales.

En muchos compuestos, la fórmula molecular es un múltiplo de la fórmula mínima. Consideremos el butano, C_4H_{10}, cuya fórmula *empírica* es C_2H_5; no obstante, su fórmula molecular tiene el doble de átomos; esto es, $2 \times (C_2H_5) = C_4H_{10}$. El benceno, C_6H_6, es otro ejemplo. La fórmula mínima del benceno es CH, pero su fórmula molecular tiene seis veces más esos átomos; esto es, $6 \times (CH) = C_6H_6$.

La fórmula molecular de un compuesto es igual a, o es un múltiplo *entero* de, su fórmula mínima (*empírica*).

$$\text{fórmula molecular} = n \times \text{fórmula mínima}$$

De modo que podemos escribir

$$\text{masa molecular} = n \times \text{masa de la fórmula mínima}$$

$$n = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula mínima}}$$

Entonces, la fórmula molecular se obtiene multiplicando la fórmula *empírica* por el entero n.

Ejemplo 2.17 Fórmula molecular

En el ejemplo 2.16 obtuvimos la composición elemental de la glucosa. Otros experimentos indican que su masa molecular es aproximadamente de 180 uma. Determine las fórmulas mínima y molecular de la glucosa.

Estrategia

Paso 1: Primero utilizamos las masas de C, H y O que obtuvimos en el ejemplo 2.16 para determinar la fórmula mínima.

► Como alternativa, podemos utilizar los porcentajes en masa del ejemplo 2.16. El uso de los primeros números nos permite reducir al mínimo los efectos de los errores del redondeo.

Paso 2: Calculamos la masa formular de la fórmula mínima. Como conocemos la masa molecular de la glucosa (aproximadamente 180 uma), podemos determinar la fórmula molecular dividiendo la masa molecular entre la masa de la fórmula mínima.

$$n = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula mínima}}$$

La fórmula molecular es n veces la masa de la fórmula *empírica*, así que la *fórmula* molecular de la glucosa es n veces la *fórmula empírica*.

Respuesta

Paso 1:

Elemento	Masa relativa del elemento	Número relativo de átomos (divida la masa entre la MA)	Divida entre el número más pequeño	Proporción mínima de números enteros de átomos
C	0.04055	$\frac{0.04055}{12.01} = 0.003376$	$\frac{0.003376}{0.003376} = 1.00$ C	
H	0.00681	$\frac{0.00681}{1.008} = 0.00676$	$\frac{0.00676}{0.003376} = 2.00$ H	CH_2O
O	0.0540	$\frac{0.0540}{16.00} = 0.00338$	$\frac{0.00338}{0.003376} = 1.00$ O	

NALICE

La fórmula molecular siempre es la fórmula más simple multiplicada por un entero positivo; este entero puede ser 1.

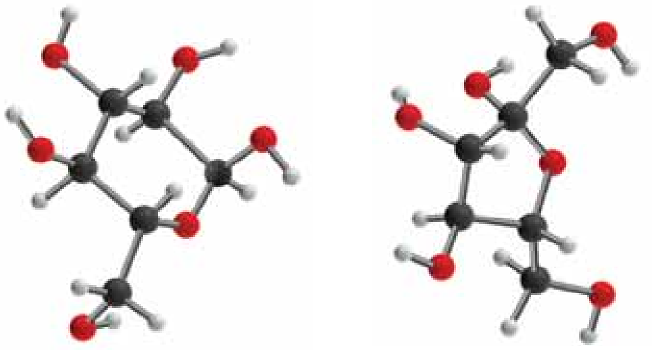
Paso 2: La fórmula mínima es CH_2O y su masa formular es de 30.03 uma. Como la masa molecular de la glucosa es aproximadamente de 180 uma, podemos determinar la fórmula molecular dividiendo la masa molecular entre la masa de la fórmula *empírica*.

$$n = \frac{180 \text{ uma}}{30.03 \text{ uma}} = 6.00$$

La masa molecular es seis veces la masa de la fórmula mínima, $6 \times (CH_2O) = C_6H_{12}O_6$; por lo tanto, la fórmula molecular de la glucosa es $C_6H_{12}O_6$.

Ahora debe resolver los ejercicios 49 y 50.

▶ Muchos azúcares son parte importante de nuestra dieta. El ejemplo más conocido es el azúcar de mesa común, la sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$. Una enzima de nuestra saliva fragmenta con facilidad la sacarosa en dos azúcares simples: glucosa y fructosa.



Modelos de barras y esferas de la glucosa (*izquierda*) y la fructosa (*derecha*). La fórmula mínima tanto de la glucosa como de la fructosa es $C_6H_{12}O_6$; sin embargo, su estructura y propiedades son diferentes y, por consiguiente, son compuestos distintos. Átomos negros = carbono, átomos blancos = hidrógeno y átomos rojos = oxígeno.

Como veremos cuando estudiemos con más detalle la composición de los compuestos, dos (y a veces más) elementos pueden formar más de un compuesto. La **ley de las proporciones múltiples** resume muchos experimentos sobre estos compuestos. Suele enunciarse de esta manera:

Cuando dos elementos A y B forman más de un compuesto, la proporción de las masas del elemento B que se combinan con una masa dada del elemento A de cada uno de los compuestos puede expresarse en números enteros pequeños.

El agua, H_2O, y el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, nos ofrecen un ejemplo. La proporción de las masas de oxígeno que se combinan con una masa dada de hidrógeno en el H_2O y el H_2O_2 es de 1:2. En el H_2O, una mol de oxígeno se combina con dos moles de átomos de hidrógeno, en tanto que en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, dos moles de oxígeno se combinan con dos moles de átomos de hidrógeno. Así, la proporción de átomos de oxígeno en los dos compuestos comparada con un número dado de átomos de hidrógeno es de 1:2. Se conocen muchos ejemplos similares, como el CO y el CO_2 (proporción de oxígeno 1:2) y el SO_2 y el SO_3 (proporción de oxígeno 2:3). La ley de las proporciones múltiples ya se había comprobado mediante estudios de la composición elemental realizados antes de la época de Dalton, y dicha ley dio más soporte a su teoría atómica.

Ejemplo 2.18 Ley de las proporciones múltiples

Calcule la proporción del número de átomos de oxígeno que se combina con un número definido de átomos de nitrógeno en los compuestos N_2O_3 y NO.

Estrategia

Para comparar el número de átomos de oxígeno, necesitamos tener un *número igual de átomos de nitrógeno*.

Respuesta

Como la fórmula del NO tiene la mitad de átomos de nitrógeno respecto de la del N_2O_3, debemos multiplicar por 2 para comparar los dos elementos con base en el mismo número de átomos de nitrógeno. Desde luego, también podríamos dividir entre 2 el N_2O_3, pero el resultado serían subíndices fraccionarios, a los que casi todos los químicos tratan de evitar. (Sin embargo, este enfoque nos daría la misma respuesta.) Advierta que indicamos el número de átomos de cada elemento, cancelamos igual cantidad de átomos de nitrógeno y nos queda la proporción de átomos de oxígeno.

$$\text{Proporción de oxígeno} = \frac{N_2O_3}{2(NO)} = \frac{3O/2\cancel{N}}{2O/2\cancel{N}} = \frac{3O}{2O} = \boxed{\frac{3}{2}}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 71 y 72.

► En el ejemplo 2.18 se iguala el número de átomos de N dividiendo el N_2O_3 entre un factor de dos para producir subíndices fraccionarios, los cuales suelen ser evitados por los químicos. Esta estrategia, sin embargo, nos da la misma respuesta.

2.10 Algunas otras interpretaciones de las fórmulas químicas

Una vez que manejamos el concepto de mol y el significado de las fórmulas químicas, podemos usarlos de muchas otras maneras. Los ejemplos de esta sección ilustran otros tipos de información que podemos obtener de una fórmula química y del concepto de mol.

Ejemplo 2.19 Composición de los compuestos

¿Qué masa de cromo hay en 35.8 g de $(NH_4)_2Cr_2O_7$?

Estrategia

Primero resolvemos el problema en varios pasos.

Paso 1: La fórmula nos dice que en cada mol de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ hay dos moles de átomos de Cr; por lo tanto, primero determinamos las moles de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ mediante el factor unitario

$$\frac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7}{252.0 \text{ g de } (NH_4)_2Cr_2O_7}$$

► Los químicos suelen utilizar el término "equivalentes" en vez de moles cuando se refieren a cantidades relativas o proporciones de átomos o moléculas. De esta manera, el paso 1 también podría escribirse como "cada equivalente de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ contiene dos equivalentes de átomos de Cr".

Paso 2: Entonces convertimos las moles de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ en moles de los átomos de Cr que contiene, usando el factor unitario

$$\frac{2 \text{ mol de átomos de Cr}}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7}$$

Paso 3: Ahora usamos la masa atómica del Cr para convertir moles de átomos de cromo en masa de cromo.

$$\text{masa de } (NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow \text{mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow \text{mol de Cr} \longrightarrow \text{masa de Cr}$$

Respuesta

Paso 1: $\underline{?}$ mol de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ $= 35.8 \text{ g de } (NH_4)_2Cr_2O_7 \times \dfrac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7}{252.0 \text{ g de } (NH_4)_2Cr_2O_7}$

$= 0.142 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7$

Paso 2: $\underline{?}$ mol de átomos de Cr $= 0.142 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7 \times \dfrac{2 \text{ mol de átomos de Cr}}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7}$

$= 0.284$ mol de átomos de Cr

Paso 3: $\underline{?}$ g de Cr $= 0.284 \text{ mol de átomos de Cr} \times \dfrac{52.0 \text{ g de Cr}}{1 \text{ mol de átomos de Cr}} = 14.8 \text{ g de Cr}$

Si entendió el razonamiento de estas conversiones, puede resolver el problema en un solo paso:

$$\underline{?} \text{ g de Cr} = 35.8 \text{ g de } (NH_4)_2Cr_2O_7 \times \frac{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7}{252.0 \text{ g de } (NH_4)_2Cr_2O_7} \times \frac{2 \text{ mol de átomos de Cr}}{1 \text{ mol de } (NH_4)_2Cr_2O_7} \times \frac{52.0 \text{ g de Cr}}{1 \text{ mol de Cr}} = 14.8 \text{ g de Cr}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 76.

Ejemplo 2.20 Composición de los compuestos

¿Qué masa de clorato de potasio, $KClO_3$, contendría 40.0 g de oxígeno?

Estrategia

La fórmula del $KClO_3$ nos indica que en cada mol de $KClO_3$ hay tres moles de átomos de oxígeno. Cada mol de átomos de oxígeno pesa 16.0 g. Por lo tanto, podemos planear la solución para convertir:

$$\text{masa de O} \longrightarrow \text{mol de O} \longrightarrow \text{mol de } KClO_3 \longrightarrow \text{masa de } KClO_3$$

Respuesta

$$\underline{?} \text{ g de } KClO_3 = 40.0 \text{ g de O} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de O}}{16.0 \text{ g de átomos de O}} \times \frac{1 \text{ mol de } KClO_3}{3 \text{ mol de átomos de O}}$$

$$\times \frac{122.6 \text{ g de } KClO_3}{1 \text{ mol de } KClO_3} = 102 \text{ g de } KClO_3$$

Ahora debe resolver el ejercicio 78.

ANALICE

La masa de un compuesto siempre debe ser mayor que la masa de cualquier elemento que forme parte del compuesto.

Sugerencia para resolver problemas ¿Cómo sabemos cuándo...?

¿Cuándo debemos representar oxígeno como O y cuándo como O_2? En un *compuesto* que tiene oxígeno *no* hay moléculas de O_2; por lo tanto, resolvemos los problemas como el ejemplo 2.20 en términos de átomos de O. Por consiguiente, debemos usar la masa formular del O, que es 16.0 g átomos O/1 mol átomos O. Se aplica un razonamiento similar a compuestos que tienen otros elementos que son moléculas poliatómicas en su *estado elemental puro*; por ejemplo, H_2, Cl_2 o P_4.

Ejemplo 2.21 Composición de los compuestos

a) ¿Qué masa de dióxido de azufre, SO_2, tendrá la misma masa de oxígeno que la que hay en 33.7 g de pentóxido de arsénico, As_2O_5?

b) ¿Qué masa de cloruro de calcio, $CaCl_2$, tendrá el mismo número de iones cloruro que los que hay en 48.6 g de cloruro de sodio, NaCl?

Estrategia

a) Sólo necesitamos convertir a *moles* de O (porque ésta es la misma cantidad de O sin que importe con lo que está combinado) y luego a moles de SO_2 para obtener la masa de SO_2.

masa de As_2O_5 ⟶ mol de As_2O_5 ⟶ mol de átomos de O ⟶ mol de SO_2 ⟶ masa de SO_2

De manera alternativa, podemos calcular explícitamente los gramos de O que hay en 33.7 g de As_2O_5 y entonces calculamos la masa de SO_2 que contiene los mismos gramos de O; sin embargo, este método incluye un cálculo innecesario.

b) Como una mol siempre se compone del mismo número (número de Avogadro) de objetos, podemos razonar en términos de *moles* de iones Cl^- y resolver como en la parte *a*).

masa de NaCl ⟶ mol de NaCl ⟶ mol de iones ^-Cl ⟶ mol de $CaCl_2$ ⟶ masa de $CaCl_2$

Respuesta

a)
$$\underline{?}\text{ g de } SO_2 = 33.7\text{ g de } As_2O_5 \times \frac{1\text{ mol de } As_2O_5}{229.8\text{ g de } As_2O_5} \times \frac{5\text{ mol de átomos de O}}{1\text{ mol de } As_2O_5}$$
$$\times \frac{1\text{ mol de } SO_2}{2\text{ mol de átomos de O}} \times \frac{64.1\text{ g de } SO_2}{1\text{ mol de } SO_2} = 23.5\text{ g de } SO_2$$

b)
$$\underline{?}\text{ g de } CaCl_2 = 48.6\text{ g de NaCl} \times \frac{1\text{ mol de NaCl}}{58.4\text{ g de NaCl}} \times \frac{1\text{ mol de } Cl^-}{1\text{ mol de NaCl}}$$
$$\times \frac{1\text{ mol de } CaCl_2}{2\text{ mol de } Cl^-} \times \frac{111.0\text{ g de } CaCl_2}{1\text{ mol de } CaCl_2} = 46.2\text{ g de } CaCl_2$$

Ahora debe resolver el ejercicio 80.

A NALICE

En problemas como el del ejemplo 2.21, es muy importante utilizar las unidades completas. Haga el seguimiento de g de *qué*, moles de *qué*, etcétera, incluyéndolos en las unidades.

En la figura 2.6 se muestra la apariencia física de una mol de algunos compuestos; el ácido oxálico aparece en dos formas. La unidad formular (molécula) de ácido oxálico es $(COOH)_2$ (MF = 90.0 uma; masa molar = 90.0 g/mol). Sin embargo, cuando el ácido oxálico se obtiene por cristalización de una solución acuosa, cada molécula de ácido oxálico tiene dos moléculas de agua, aunque parezca seco. La fórmula de este **hidrato** es $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ (MF = 126.1 uma; masa molar = 126.1 g/mol). El punto en medio de la fórmula del hidrato indica que en los cristales hay dos moléculas de H_2O por molécula de $(COOH)_2$, y el agua puede eliminarse de los cristales por calentamiento, con lo cual se obtiene ácido oxálico **anhidro** $(COOH)_2$. "Anhidro" significa "sin agua". El sulfato de cobre(II), un compuesto *iónico*, exhibe un compor-

tamiento semejante; el sulfato de cobre(II) anhidro ($CuSO_4$; MF = 159.6 uma; masa molar = 159.6 g/mol) es casi blanco; el sulfato de cobre(II) hidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$; MF = 249.7 uma; masa molar = 249.7 g/mol) es azul oscuro. En el ejemplo siguiente se ilustra la forma de obtener y utilizar la fórmula de un hidrato.

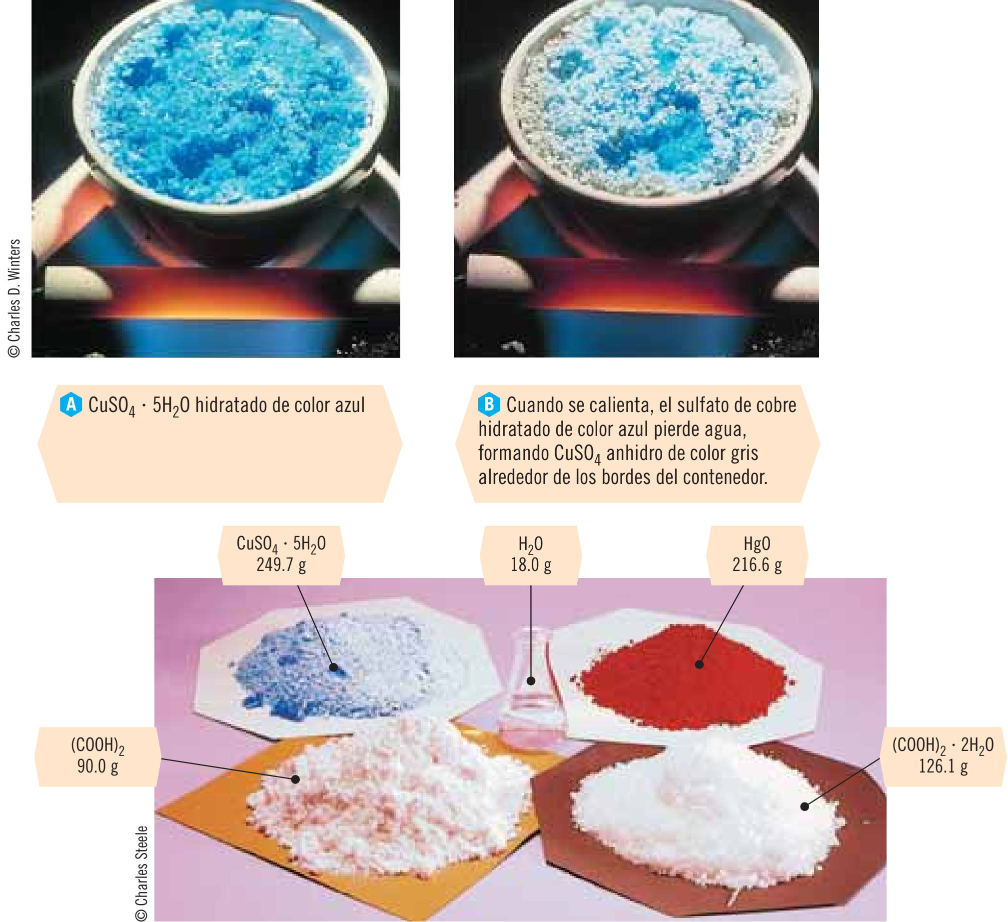


Figura 2.6 Una mol de algunos compuestos. El líquido incoloro es agua, H_2O (1 mol = 18.0 g). Los sólidos son: ácido oxálico *anhidro*, $(COOH)_2$; ácido *oxálico hidratado*, $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$; sulfato de cobre(II) hidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$; y óxido de mercurio(II).

Ejemplo 2.22 Composición de los compuestos

En una reacción se necesita sulfato de calcio anhidro, $CaSO_4$, pero sólo se dispone de un hidrato de sulfato de calcio, $CaSO_4 \cdot xH_2O$, de composición desconocida.

***a*)** Calentamos 67.5 g del hidrato disponible hasta eliminar toda el agua. La masa de $CaSO_4$ anhidro resultante es de 53.4 g. ¿Cuál es la fórmula del hidrato y cuál es su masa formular?

***b*)** Suponga que necesita una cantidad de hidrato suficiente para obtener 95.5 g de $CaSO_4$ después del calentamiento. ¿Cuántos gramos de hidrato debe pesar?

Estrategia

***a*)** Para determinar la fórmula del hidrato, debemos encontrar el valor de x en la fórmula $CaSO_4 \cdot xH_2O$. La masa de agua que pierde la muestra es igual a la diferencia entre las masas de los datos que se dan. El valor de x son las moles de H_2O por mol de $CaSO_4$ del hidrato.

***b*)** La masa formular del $CaSO_4$, 136.2 g/mol, y la del $CaSO_4 \cdot xH_2O$, $(136.2 + x18.0)$ g/mol, nos permiten establecer el factor de conversión que se requiere en el cálculo.

Respuesta

a) $\underline{?}$ g de agua eliminada = 67.5 g de $CaSO_4 \cdot xH_2O$ − 53.4 g de $CaSO_4$ = 14.1 g de H_2

$$x = \frac{\underline{?}\ \text{mol de } H_2O}{\text{mol de } CaSO_4} = \frac{14.1\ \text{g de } H_2O}{53.4\ \text{g de } CaSO_4} \times \frac{1\ \text{mol de } H_2O}{18.0\ \text{g de } H_2O} \times \frac{136.2\ \text{g de } CaSO_4}{1\ \text{mol de } CaSO_4} = \frac{2.00\ \text{mol de } H_2O}{\text{mol de } CaSO_4}$$

Por lo tanto, la fórmula del hidrato es $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Su masa formular es

$$\text{MF} = 1 \times (\text{masa formular de } CaSO_4) + 2 \times \text{masa formular de } H_2O)$$

$$= 136.2\,\text{g/mol} + 2(18.0\,\text{g/mol}) = 172.2\,\text{g/mol}$$

b) La masa formular del $CaSO_4$ (136.2 g/mol) y la del $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (172.2 g/mol) nos permiten escribir el factor unitario

$$\frac{172.2\ \text{g de } CaSO_4 \cdot 2H_2O}{136.2\ \text{g de } CaSO_4}$$

Usamos este factor para efectuar la conversión que buscamos:

$$\underline{?}\ \text{g de } CaSO_4 \times 2H_2O = 95.5\ \text{g de } CaSO_4\ \text{deseado} \times \frac{172.2\ \text{g de } CaSO_4 \cdot 2H_2O}{136.2\ \text{g de } CaSO_4}$$

$$= 121\ \text{g de } CaSO_4 \cdot 2H_2O$$

Ahora debe resolver el ejercicio 82.

ANALICE

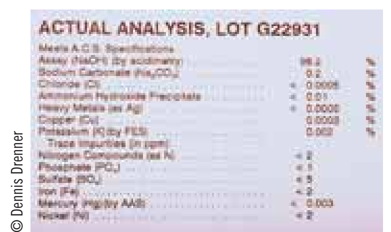
Un hidrato consta de agua *más* otra sustancia, de tal manera que la masa del hidrato presente siempre debe ser *mayor* que la masa de la otra sustancia presente.

2.11 Pureza de muestras

El **porcentaje de pureza** es el porcentaje en masa de una sustancia específica en una muestra impura. Casi ninguna de las sustancias que se encuentran en los estantes de reactivos en el laboratorio es 100% pura. Cuando se emplean muestras impuras en un trabajo preciso, deben tomarse en cuenta las impurezas. En la foto al margen se muestra la etiqueta de hidróxido de sodio grado reactivo, NaOH, la cual tiene 98.2% de pureza en masa. Gracias a esta información sabemos que las impurezas totales representan el 1.8% de la masa de este material. Podemos establecer varios factores unitarios:

$$\frac{98.2\ \text{g de NaOH}}{100\ \text{g de muestra}},\quad \frac{1.8\ \text{g de impurezas}}{100\ \text{g de muestra}}\quad \text{y}\quad \frac{1.8\ \text{g de impurezas}}{98.2\ \text{g de NaOH}}$$

Estos y sus inversos nos dan un total de seis factores unitarios.



© Dennis Drenner

Etiqueta de un frasco que contiene hidróxido de sodio, NaOH

Ejemplo 2.23 Porcentaje de pureza

Calcule las masas de NaOH y de impurezas que hay en 45.2 g de NaOH de 98.2% de pureza.

Estrategia

Con el porcentaje de NaOH en la muestra se obtiene el factor unitario $\frac{98.2\ \text{g de NaOH}}{100\ \text{g de muestra}}$.

El resto de la muestra es 100% − 98.2% = 1.8% de impurezas. Con éste se obtiene el factor unitario $\frac{1.8\ \text{g de impurezas}}{100\ \text{g de muestra}}$.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g de NaOH} = 45.2\ \text{g de muestra} \times \frac{98.2\ \text{g de NaOH}}{100\ \text{g de muestra}} = 44.4\ \text{g de NaOH}$$

$$\underline{?}\ \text{g de impurezas} = 45.2\ \text{g de muestra} \times \frac{1.8\ \text{g de impurezas}}{100\ \text{g de muestra}} = 0.81\ \text{g de impurezas}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 86 y 87.

▶ Las impurezas no son del todo malas. Por ejemplo, con la inclusión de 0.02% de KI, yoduro de potasio, en la sal de mesa casi se ha eliminado el bocio en Estados Unidos. El bocio es un desorden de la glándula tiroides y lo provoca una deficiencia de yodo. El agua mineral sabe mejor que el agua destilada más pura.

Sugerencia para resolver problemas Utilidad del método del factor unitario

Advierta las virtudes del enfoque del factor unitario para resolver problemas. Nunca aparecen preguntas como "¿debemos multiplicar por 0.982 o dividir entre 0.982?". Las unidades siempre apuntan a la respuesta correcta porque utilizamos factores unitarios establecidos de manera tal que las unidades *siempre* se cancelan; por lo tanto, llegamos a la unidad deseada.

En este capítulo se introdujeron muchas relaciones importantes, y en la figura 2.7 se resumen algunas de las transformaciones más importantes que ha visto en los capítulos 1 y 2.

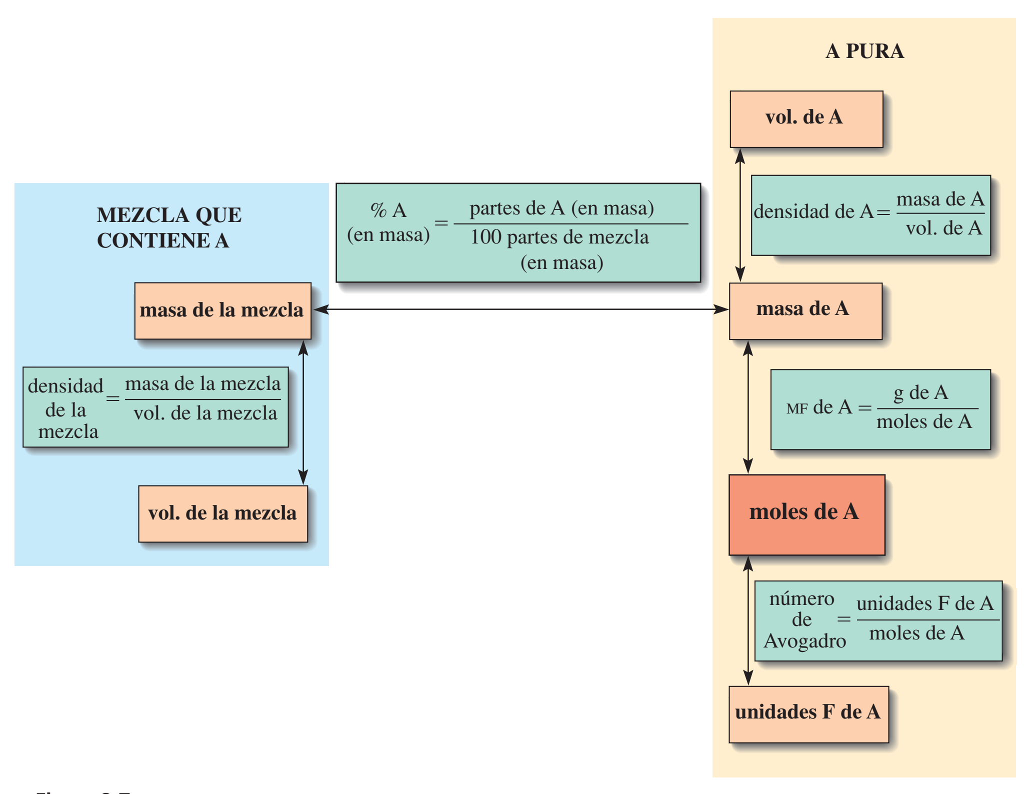


Figura 2.7 Algunas relaciones importantes de los capítulos 1 y 2. Las relaciones que generan factores unitarios están encerradas en cuadros verdes. Unidades F = unidades formulares (moléculas o sistemas moleculares).

TÉRMINOS CLAVE

Anhidro Sin agua.

Anión Ion con carga positiva.

Catión Ion con carga negativa.

Composición porcentual Porcentaje en masa de un elemento en un compuesto.

Compuesto iónico Compuesto que se compone de cationes y aniones. Un ejemplo es el cloruro de sodio, NaCl.

Estequiometría Descripción de las relaciones cuantitativas entre elementos en compuestos (estequiometría de composición) y entre sustancias cuando experimentan cambios químicos (estequiometría de reacción).

Estequiometría de composición Describe las relaciones cuantitativas (masas) entre elementos en los compuestos.

Fórmula Combinación de símbolos de elementos que indican la composición química de una sustancia.

Fórmula empírica Véase *Fórmula mínima*.

Fórmula estructural Representación que muestra la forma en la que los átomos están unidos en los compuestos.

Fórmula mínima (más sencilla) Proporción de número entero más pequeña de átomos en un compuesto; también recibe el nombre de *fórmula empírica*. Compárela con la *fórmula molecular*.

Fórmula molecular Fórmula que indica el número real de átomos presente en una molécula de una sustancia molecular. Comparar con *fórmula mínima (empírica)*.

Fórmula química Combinación de símbolos de elementos que indican la composición química de una sustancia.

Hidrato Muestra cristalina que contiene agua, H_2O, y otro compuesto en proporción molar fija. El $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ y el $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ son ejemplos de hidratos.

Ion Átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. Un ion positivo es un *catión*; un ion negativo es un *anión*.

Ley de la composición constante Véase *Ley de las proporciones definidas*.

Ley de las proporciones definidas Diferentes muestras de un compuesto puro contienen los mismos elementos en la misma proporción en masa; esto corresponde a átomos de esos elementos en proporciones numéricas fijas. También se conoce como ley de la composición constante.

Ley de las proporciones múltiples Cuando dos elementos A y B forman más de un compuesto, la proporción de las masas del elemento B que se combinan con una masa dada del elemento A de cada uno de los compuestos puede expresarse en números enteros pequeños.

Masa atómica Masa promedio de las masas de los isótopos que componen un elemento; masa relativa de átomos de diferentes elementos.

Masa formular Masa, en unidades de masa atómica, de una unidad formular de una sustancia; es numéricamente igual a la masa, en gramos, de una mol de sustancia (véase *Masa molar*). Este número se obtiene sumando las masas atómicas de los átomos que aparecen en la fórmula.

Masa molar Masa, en gramos, de una mol de una sustancia; es numéricamente igual a la masa formular de la sustancia. Véase *Masa formular*; véase *Masa molecular*.

Masa molecular Es la masa, en unidades de masa atómica, de una molécula de una sustancia (molecular) no iónica. Es numéricamente igual a la masa, en gramos, de una mol de esta sustancia. Este número se obtiene sumando las masas atómicas de los átomos que aparecen en la fórmula.

Modificaciones alotrópicas (alótropos) Formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado físico.

Mol 6.022×10^{23} (número de Avogadro) unidades formulares (o moléculas, para una sustancia molecular) de una sustancia. La masa en gramos de una mol es numéricamente igual a la masa formular (molecular) de la sustancia.

Número de Avogadro 6.022×10^{23} unidades de un objeto especificado. Véase *Mol*.

Poliatómico Que consta de más de un átomo. Los elementos Cl_2, P_4 y S_8 existen como moléculas poliatómicas. El ion amonio, NH_4, y el ion sulfato, SO_4^{2-}, son ejemplos de iones poliatómicos.

Porcentaje de pureza Porcentaje en masa de un elemento o compuesto especificados de una muestra impura.

Unidad de masa atómica (uma) Un doceavo de la masa de un átomo del isótopo de carbono-12. Unidad que se utiliza para establecer masas atómicas y formulares.

Unidad formular Unidad repetitiva más pequeña de una sustancia; en sustancias no iónicas, la molécula.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Conceptos básicos

1. *a*) Defina "estequiometría". *b*) Mencione la diferencia entre estequiometría de composición y estequiometría de reacción.
2. Dé dos ejemplos de moléculas que representen alótropos. ¿Cuáles de los compuestos que seleccionó son diatómicos?
3. Haga una lista de los iones comunes presentes en cada una de las siguientes unidades formulares: *a*) $MgCl_2$; *b*) $(NH_4)_2CO_3$; *c*) $Zn(NO_3)_2$.
4. Dibuje la fórmula estructural y el modelo de barras y esferas del +agua y etanol (CH_3CH_2OH). ¿En qué se asemeja la distribución de los átomos de esos dos compuestos?
5. Dibuje los modelos compactos y de barras y esferas del etanol (CH_3CH_2OH) y metanol (CH_3OH). ¿Qué características estructurales tienen en común?
6. ¿Qué característica estructural distingue a los compuestos orgánicos de los inorgánicos? Dibuje un modelo molecular de un compuesto orgánico y de uno inorgánico.
7. Dé el nombre y la fórmula de los compuestos orgánicos de la tabla 2.1.
8. Seleccione un compuesto de la tabla 2.1 que sólo tenga carbono e hidrógeno que no sea uno de los compuestos de la figura 1.5. Dibuje un modelo de barras y esferas del compuesto que seleccionó.
9. Seleccione un compuesto de la tabla 2.1 que tenga carbono, hidrógeno y oxígeno que no sea uno de los compuestos de la figura 1.5. Dibuje un modelo de barras y esferas del compuesto que seleccionó.
10. Dé ejemplos de moléculas que tengan *a*) tres átomos de oxígeno, *b*) sólo dos átomos de hidrógeno, *c*) cuatro átomos en total, *d*) ocho átomos en total, *e*) ocho átomos de hidrógeno.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

11. Defina los términos siguientes: *a*) masa formular, *b*) masa molecular, *c*) fórmula estructural, *d*) ion.

Nombres y fórmulas

12. Dé nombre a los compuestos siguientes: *a*) HNO_3; *b*) C_5H_{12}; *c*) NH_3; *d*) CH_3OH.

13. Escriba la fórmula de los compuestos siguientes: *a*) butano, *b*) alcohol etílico, *c*) trióxido de azufre, *d*) acetona, *e*) tetracloruro de carbono.

14. Escriba el símbolo químico de los iones siguientes. Clasifíquelos como ion monoatómico o poliatómico. Clasifíquelos como catión o anión. *a*) ion magnesio, *b*) ion sulfito, *c*) ion cobre(I)(cuproso), *d*) ion amonio, *e*) ion óxido.

15. Dé el nombre de los compuestos siguientes: *a*) $MgCl_2$; *b*) $Fe(NO_3)_2$; *c*) Na_2SO_4; *d*) $Ca(OH)_2$; *e*) $FeSO_4$.

16. Determine las fórmulas químicas de sulfato de bario, nitrato de magnesio y acetato de sodio. Cada compuesto contiene un catión monoatómico y un anión poliatómico. ¿Cuáles son los nombres y las cargas eléctricas de estos iones?

17. Escriba la fórmula química del compuesto iónico que se forma entre los pares de iones siguientes. Dé el nombre del compuesto. *a*) Na^+ y OH^-; *b*) Al^{3+} y CO_3; *c*) Na^+ y PO_4^{3-} *d*) Ca^{2+} y NO_3^-, *e*) Fe^{2+} y CO_3^{2-}.

18. Escriba la fórmula química del compuesto iónico que se forma entre los pares de iones siguientes. Dé el nombre del compuesto. *a*) Cu^{2+} y CO_3; *b*) Sr y Br; *c*) NH_4 y CO_3, *d*) Zn^{2+} y O^{2-}, *e*) Fe^{3+} y SO_4^{2-}.

19. A un estudiante se le pidió que escribiera la fórmula química de los compuestos siguientes. Si las fórmulas son correctas, diga que sí; si son incorrectas, señale el error y corríjalas. *a*) yoduro de potasio, PI; *b*) nitrato de cobre(I) (nitrato cuproso), $CuNO_3$; *c*) carbonato de plata, $AgCO_4$.

20. Corrija las fórmulas siguientes y escríbalas en su notación correcta: *a*) $NaCO_3$; *b*) Mg_2Cl; *c*) $Zn(OH)_3$; *d*) $(NH_4)_3S$; *e*) $Na_2(I)_2$.

21. Corrija las fórmulas siguientes y escríbalas en su notación correcta: *a*) AlO_3H_3; *b*) Mg_3CO_3; *c*) $Zn(CO_3)_2$; *d*) $(NH_4)_3SO_3$; *e*) $Zn_2\ (SO_4)_2$.

22. Escriba la fórmula que resulta al combinar los pares de elementos siguientes. Dé el nombre de cada compuesto. *a*) sodio y cloro; *b*) magnesio y bromo; *c*) azufre y oxígeno; *d*) calcio y oxígeno; *e*) potasio y azufre; *f*) aluminio y bromo.

© Charles D. Winters

Reacción de aluminio con bromo

23. Escriba la fórmula química de lo que se le pide a continuación: *a*) carbonato de calcio (componente principal del coral, las conchas marinas y la piedra caliza), que se encuentra en antiácidos; *b*) hidróxido de magnesio, que se encuentra en la leche de magnesia; *c*) ácido acético, el ácido del vinagre; *d*) hidróxido de sodio, nombre común de la lejía; *e*) óxido de zinc, utilizado para protección contra la luz ultravioleta cuando se mezcla en ungüentos.

© George Semple

El óxido de zinc utilizado como crema solar

Masas atómicas y formulares

24. ¿Cuál es la relación en masa (con cuatro cifras significativas) entre un átomo de Rb y un átomo de Br?

25. La masa de un átomo de un elemento duplica ligeramente la del átomo de Ni. Identifique al elemento.

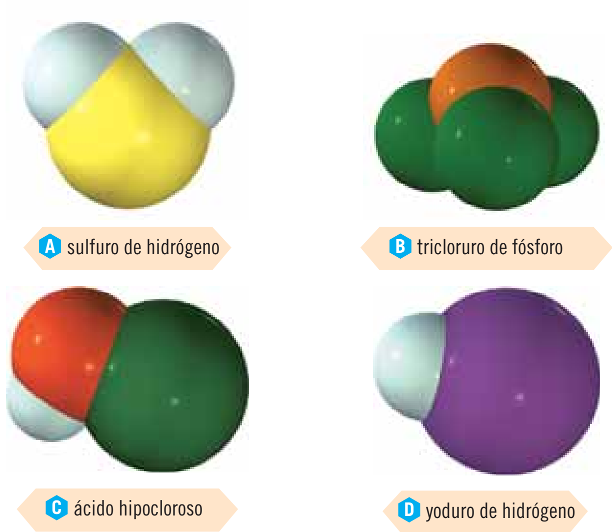
26. *a*) ¿Qué es la masa atómica de un elemento? *b*) ¿Por qué se dice que las masas atómicas son números relativos?

27. *a*) ¿Qué es la unidad de masa atómica (uma)? *b*) La masa atómica del aluminio es de 26.98 uma, y la del cobalto es de 58.93 uma. ¿Qué podemos decir acerca de las masas atómicas de los átomos de Al y Co?

28. Determine la masa formular (molecular) de las sustancias siguientes: *a*) bromo, Br_2; *b*) peróxido de hidrógeno, H_2O_2; *c*) sacarina, $C_7H_5NSO_3$; *d*) cromato de potasio, K_2CrO_4.

29. Determine la masa formular (molecular) de las sustancias siguientes: *a*) sulfato de calcio, $CaSO_4$; *b*) propano, C_3H_8; *c*) el medicamento sulfa sulfanilamida, $C_6H_4SO_2(NH_2)_2$; *d*) fosfato de uranilo, $(UO_2)_3(PO_4)_2$.

30. Determine la masa formular (molecular) de los ácidos siguientes:



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

31. Una muestra de 1.76 g de bario se combina exactamente con 0.487 g de flúor para dar fluoruro de bario, BaF_2. Determine la masa relativa de los átomos de bario y flúor. Verifique su respuesta consultando una tabla de masas atómicas. Si no conociera la fórmula, ¿podría efectuar este cálculo?

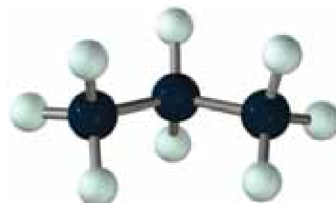
Concepto de mol

32. Calcule la masa en gramos y kilogramos de 1.922 moles de

```
      Cl
      |
Cl—C—Cl
      |
      Cl
```

33. En un experimento se requieren 1.24 moles de H — O — O —H. ¿Qué masa en gramos debe pesarse de esta sustancia?

34. ¿Cuántos átomos de hidrógeno hay en 167 g de propano?



35. *a)* ¿Cuántas unidades formulares hay en 154.3 g de K_2CrO_4? *b)* ¿Cuántos átomos de potasio? *c)* ¿Cuántos iones de CrO_4? *d)* ¿Cuántos de todos los tipos de átomos?

36. ¿Cuántas moles de NH_3 hay en una muestra de 12.50 gramos?

37. Un anuncio de neón debe llenarse con una mezcla de gases, entre ellos 6.438 g de neón. Calcule las moles de neón.

© Charles D. Winters

Tubo de descarga de neón

38. ¿Cuántas moléculas hay en 15.5 g de cada una de las sustancias siguientes? *a)* CO_2; *b)* N_2; *c)* P_4; *d)* P_2; *e)* ¿En *c)* y *d)* hay igual número de átomos de fósforo?

39. En ciertas condiciones, el azufre existe en forma de S_8, S_6, S_4, S_2 y S. *a)* ¿Es la masa de una mol de cada una de estas moléculas la misma? *b)* ¿Es el número de moléculas de una mol de cada una de estas moléculas el mismo? *c)* ¿Es la masa de azufre de una mol de cada una de estas moléculas la misma? *d)* ¿Es el número de átomos de S de una mol de cada una de estas moléculas el mismo?

40. Complete la tabla siguiente; consulte una tabla de masas atómicas.

Elemento	Masa atómica	Masa de una mol de átomos
a) Sn	______	______
b) ______	79.904	______
c) Mg	______	______
d) ______	______	51.9961 g

41. Complete la tabla siguiente; consulte una tabla de masas atómicas.

Elemento	Fórmula	Masa de una mol de las moléculas
a) Br	Br_2	______
b) ______	O_2	______
c) ______	P_4	______
d) ______	______	20.1797 g
e) S	______	256.528 g
f) O	______	______

42. Complete la tabla siguiente.

Moles de compuesto	Moles de cationes	Moles de aniones
1 mol de $NaClO_4$	______	______
2 mol de K_2SO_4	______	______
0.2 mol sulfato de calcio	______	______
______	0.50 mol de NH_4	0.25 mol de SO_4

43. ¿Cuál es la masa promedio de un átomo de cobre?

44. ¿Cuál es la masa de 6.00 millones de moléculas de metano, CH_4?

45. La masa de una muestra de propano, C_3H_8, es igual a la de 8.00 millones de moléculas de metano, CH_4. ¿Cuántas moléculas hay en la muestra de propano?

46. Con referencia a los compuestos del ejercicio 30, ¿cuál tiene más moles de átomos en 100.0 g de cada compuesto?

Estequiometría de composición

47. Calcule el porcentaje en masa de hierro en el fosfato de hierro(II).

48. Calcule el porcentaje en masa de plata de un mineral de carbonato de plata.

49. La composición en masa de un alcohol es de 60.00% C, 13.33% H y 26.67% O. En otro experimento se determinó que su masa molecular es aproximadamente de 60 uma. ¿Cuál es la fórmula molecular del alcohol?

50. El escatol se encuentra en el alquitrán de hulla y en las heces humanas. Se compone de C, H y N. Contiene

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

82.40% de C y 6.92% de H en masa. Su fórmula mínima es igual a su fórmula molecular. ¿Cuáles son *a*) la fórmula y *b*) la masa molecular del escatol?

51. La testosterona, la hormona sexual masculina, se compone sólo de C, H y O. Contiene 79.12% de C y 9.79% de H en masa. Cada molécula tiene dos átomos de oxígeno. ¿Cuáles son *a*) la masa molecular y *b*) la fórmula molecular de la testosterona?

52. ▲ El timolol, un medicamento bloqueador beta para evitar en lo posible la necesidad de cirugías cardiacas de derivación, tiene la composición en masa siguiente: 49.4% de C, 7.64% de H, 17.7% de N, 15.2% de O y 10.1% de S. La masa de 0.0100 moles de timolol es de 3.16 g. *a*) ¿Cuál es la fórmula mínima del timolol? *b*) ¿Cuál es la fórmula molecular del timolol?

53. Determine la fórmula mínima de los compuestos siguientes: *a*) tartrato de cobre(II) (cuproso): 30.03% de Cu, 22.70% de C, 1.91% de H y 45.37% de O; *b*) fluoroborato de nitrosilo: 11.99% de N, 13.70% de O, 9.25% de B y 65.06% de F.

54. Durante el estrés se libera en el organismo humano la hormona norepinefrina, que provoca el aumento del ritmo metabólico. Al igual que muchos compuestos bioquímicos, la norepinefrina se compone de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. La composición porcentual de esta hormona es de 56.8% de C, 6.56% de H, 28.4% de O y 8.28% de N. Determine la fórmula mínima de la norepinefrina.

55. *a*) Se encontró que una muestra de un compuesto contiene 5.60 g de N, 14.2 g de Cl y 0.800 g de H. *b*) Una muestra de otro compuesto constituido por los mismos elementos contiene 26.2% de N, 66.4% de Cl y 7.5% de H. ¿Cuál es la fórmula mínima de estos compuestos?

56. Un compuesto común que se encuentra en casi todas las cocinas se compone de 27.37% de sodio, 1.20% de H, 14.30% de C y 57.14% de O. La fórmula de este compuesto es igual a su fórmula mínima. Encuentre la fórmula del compuesto.

57. El bupropión es un medicamento antidepresivo y también se emplea para dejar de fumar. La composición del bupropión es: 65.13% de carbono, 7.57% de hidrógeno, 14.79% de cloro, 5.84% de nitrógeno y 6.67% de oxígeno. Su fórmula mínima es igual a su fórmula molecular. Determine la fórmula.

58. La lisina es un aminoácido esencial. En un experimento se encontró que la molécula de lisina tiene dos átomos de nitrógeno. En otro experimento se determinó que la lisina contiene 19.2% de N, 9.64% de H, 49.3% de C y 21.9% de O en masa. ¿Cuál es la fórmula molecular de la lisina?

59. La composición porcentual en masa de la cocaína es: 67.30% de C, 6.930% de H, 21.15% de O y 4.62% de N. ¿Cuál es la fórmula mínima de la cocaína?

60. Se encontró que un compuesto de masa molecular de 56.0 g forma parte del esmog fotoquímico. Este compuesto contiene 42.9% de carbono y 57.1% de oxígeno. ¿Cuál es la fórmula de este compuesto?

61. Calcule la composición porcentual de los compuestos siguientes: *a*) aspartame, $C_{14}H_{18}N_2O_5$; *b*) carborundo, SiC; *c*) aspirina, $C_9H_8O_4$.

62. Calcule la composición porcentual de los compuestos siguientes: *a*) L-DOPA, $C_9H_{11}NO_4$; *b*) vitamina E, $C_{29}H_{50}O_2$; *c*) vainillina, $C_8H_8O_3$.

Determinación de fórmulas mínima y molecular

63. Escriba la fórmula química y la fórmula mínima de los compuestos siguientes: *a*) peróxido de hidrógeno; *b*) agua; *c*) etilén glicol.

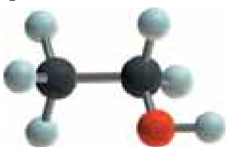
64. ▲ El cobre se obtiene de menas que contienen los minerales siguientes: azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$; calcocita, Cu_2S; calcopirita, $CuFeS_2$; covelita, CuS; cuprita, Cu_2O y malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$. ¿Cuál tiene el menor contenido de cobre expresado en porcentaje en masa?

65. Una muestra de 1.20 g de un compuesto produjo por combustión de oxígeno 2.92 g de CO_2 y 1.22 g de H_2O. Se sabe que el compuesto sólo contiene C, H y O. ¿Cuál es su fórmula mínima?

66. Una muestra de 0.1153 g de un hidrocarburo puro se quemó en un tren de combustión C — H y produjo 0.3986 g de CO_2 y 0.0578 g de H_2O. Determine las masas de C e H de la muestra y el porcentaje de estos elementos en el hidrocarburo.

67. La dimetilhidrazina, combustible utilizado en el módulo de descenso lunar Apolo, tiene una masa molar de 60.10 g/mol. Está compuesta de átomos de carbono, hidrógeno y nitrógeno. La combustión de 3.302 g del combustible en presencia de un exceso de oxígeno produce 4.839 g de dióxido de carbono y 3.959 g de agua. ¿Cuál es la fórmula mínima y la fórmula molecular de la dimetilhidrazina?

68. ¿Cuál es la cantidad máxima de dióxido de carbono que puede formarse por combustión de 0.377 g de etanol?



69. ▲ En los manantiales calientes tienen lugar reacciones químicas complejas sobre el fondo de los océanos. Un compuesto que se obtiene de estos manantiales contiene Mg, Si, H y O. De una muestra de 0.301 g se extrajo el Mg como 0.104 g de MgO; el H se recuperó como 23.1 mg de H_2O y el Si se recuperó como 0.155 g de SiO_2. ¿Cuál es la fórmula mínima de este compuesto?

70. Una muestra de 1.000 g de un alcohol se quemó en oxígeno y produjo 1.913 g de CO_2 y 1.174 g de H_2O. El alcohol solamente contiene C, H y O. ¿Cuál es la fórmula mínima del alcohol?

Ley de las proporciones múltiples

71. Demuestre que los compuestos agua, H_2O, y peróxido de hidrógeno, H_2O_2, obedecen la ley de las proporciones múltiples.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

72. El óxido nítrico, NO, se genera en las máquinas de combustión interna. ¿Cuando el NO se pone en contacto con el aire, se convierte de inmediato en el gas corrosivo muy venenoso dióxido de nitrógeno, NO_2? ¿Qué masa de O está combinada con 3.00 g de N en *a*) NO y *b*) NO_2? Demuestre que el NO y el NO_2 obedecen la ley de las proporciones múltiples.

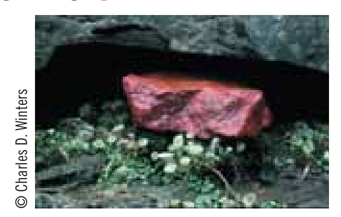
73. Un cierto metal, M, forma dos óxidos, M_2O y MO. Si el porcentaje en masa de M en M_2O es 73.4%, ¿cuál es su porcentaje en masa en MO?

74. ¿Qué masa de oxígeno está combinada con 9.04 g de azufre *a*) en el dióxido de azufre, SO_2, y *b*) en el trióxido de azufre, SO_3?

Interpretación de fórmulas químicas

75. Una mena muy importante de cobre contiene calcopirita, $CuFeS_2$. ¿Cuántas libras de cobre hay en 6.63 libras de $CuFeS_2$ puro?

76. El mercurio que se encuentra como sulfuro en una mena se le llama *cinabrio*, HgS. ¿Cuántos gramos de mercurio hay en 578 g de HgS puro?



© Charles D. Winters

Muestra de cinabrio

77. *a*) ¿Cuántos gramos de cobre hay en 253 g de $CuSO_4$? *b*) ¿Cuántos gramos de cobre hay en 573 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$?

78. ¿Qué masa de $KMnO_4$ contiene 72.6 g de manganeso?

79. ¿Qué masa de azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, contiene 685 g de cobre?

© Charles D. Winters

Muestra de azurita

80. La calcopirita, $CuFeS_2$, y la calcocita, Cu_2S, son dos minerales de cobre. ¿Qué masa de calcita tendrá la misma masa de cobre que la que contienen 418 libras de calcopirita?

81. El wolframio (tungsteno) es un metal muy denso (19.3 g/cm^3) con puntos de fusión y ebullición en extremo altos (3370 °C y 5900 °C, respectivamente). Cuando se agrega una pequeña cantidad de wolframio al acero, la aleación resultante es más dura y más resistente que el acero ordinario. Dos menas importantes del wolframio son $FeWO_4$ y $CaWO_4$. ¿Cuántos gramos de $CaWO_4$ tendrán la misma masa de wolframio que la que hay en 657 g de $FeWO_4$?

82. ▲ Cuando una mol de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se calienta a 110 °C, éste pierde cuatro moles de H_2O y forma $CuSO_4 \cdot H_2O$. Cuando éste se calienta a temperaturas que superan 150 °C, se pierde la otra mol de H_2O. *a*) ¿Cuántos gramos de $CuSO_4 \cdot H_2O$ pueden obtenerse por calentamiento de 495 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a 110 °C? *b*) ¿Cuántos gramos de $CuSO_4$ anhidro pueden obtenerse por calentamiento de 463 g de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ a 180 °C?

Porcentaje de pureza

83. Cierta mena de plomo, la galena, tiene 10.0% de sulfuro de plomo, PbS, y 90.0% de impurezas en masa. ¿Qué masa de plomo hay en 110.5 g de esta mena?

© Charles D. Winters

Muestra de galena

84. ¿Qué masa de cromo está presente en 234 g de una mena de cromo que contiene 55.0% de dicromato de hierro(II) (ferroso), $FeCr_2O_7$, y 45.0% de impurezas en masa? Si se recupera 90.0% de cromo de 400.0 g de mena, ¿qué masa de cromo puro se obtiene?

85. ¿Qué masas *a*) de Sr y *b*) de N hay en 267.7 g de $Sr(NO_3)_2$ de 88.2% de pureza? Considere que las impurezas no contienen los elementos mencionados.

86. *a*) ¿Qué masa de carbonato de magnesio hay en 275 libras de una mena que contiene 26.7% de carbonato de magnesio en masa? *b*) ¿Qué masa de la muestra son impurezas? *c*) ¿Qué masa de magnesio contiene la muestra? (Considere que en las impurezas no hay magnesio.)

87. El vinagre tiene 5.0% en masa de ácido acético, $C_2H_4O_2$. *a*) ¿Cuántos gramos de ácido acético hay en 143.7 g de vinagre? *b*) ¿Cuántas libras de ácido acético hay en 143.7 libras de vinagre? *c*) ¿Cuántos gramos de cloruro de sodio, NaCl, hay en 34.0 g de una salmuera que tiene 5.0% de NaCl en masa?

88. ▲ ¿Qué porcentaje en masa de sulfato de cobre(II) (cúprico), $CuSO_4$, hay en una muestra de sulfato cúprico pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$? ¿Qué porcentaje en masa de $CuSO_4$ hay en una muestra que contiene 74.4% de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ en masa?

Ejercicios mixtos

89. El sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, y la urea, CH_4N_2O, se usan, de ordinario, como fuente de nitrógeno en fertilizantes comerciales. Si el sulfato de amonio cuesta \$7.00 por cada 20 lb y la urea \$21.00 por cada 6 lb, ¿cuál tiene más nitrógeno por dinero invertido?

90. *a*) ¿Cuántas moles de moléculas de ozono hay en 96.0 g de ozono, O_3? *b*) ¿Cuántas moles de átomos de oxígeno hay

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

en 96.0 g de ozono? *c*) ¿Qué masa de O_2 tendría el mismo número de átomos de oxígeno que 96.0 g de ozono? *d*) ¿Qué masa de O_2 gaseoso tendría el mismo número de moléculas que 96.0 g de ozono?

91. La ingesta dietética permitida diaria de calcio es de 1200 mg. El carbonato de calcio es una fuente barata de calcio y útil como suplemento dietético siempre que se ingiera junto con vitamina D, que es esencial para la absorción del calcio. ¿Cuántos gramos de carbonato de calcio debe tomar una persona al día para obtener esta ingesta diaria de calcio?

92. La vitamina E es un antioxidante que desempeña un papel muy importante en la protección de las estructuras celulares de los pulmones. La combustión de una muestra de 0.497 g de vitamina E produjo 1.47 g de dióxido de carbono y 0.518 g de agua. Determine la fórmula empírica de la vitamina E.

93. Un metal, M, forma un óxido de fórmula mínima M_2O_3. Este óxido tiene 52.9% de metal en masa. *a*) Calcule la masa atómica del metal. *b*) Identifique el metal.

94. Se analizaron tres muestras de óxido de magnesio para determinar la proporción en masa O/Mg y se obtuvieron los resultados siguientes:

$$\frac{1.60 \text{ g O}}{2.43 \text{ g Mg}}; \quad \frac{0.658 \text{ g O}}{1.00 \text{ g Mg}}; \quad \frac{2.29 \text{ g O}}{3.48 \text{ g Mg}}$$

¿Qué ley de la combinación química se ilustra con estos datos?

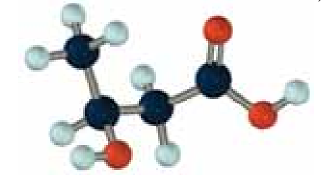
95. ▲ La masa molecular de la hemoglobina es aproximadamente de 65 000 g/mol. La hemoglobina contiene 0.35% de hierro en masa. ¿Cuántos átomos de hierro hay en una molécula de hemoglobina?

96. ▲ En Estados Unidos se fabrican anualmente más de 1 billón de libras de ácido adípico (MM = 146.1 g/mol). La mayor parte se usa para fabricar fibras sintéticas. El ácido adípico sólo contiene C, H y O. La combustión de una muestra de 1.6380 g de ácido adípico dio 2.960 g de CO_2 y 1.010 g de H_2O. ¿Cuál es la fórmula empírica del ácido adípico? ¿Cuál es su fórmula molecular?

97. La dureza de los huesos se asocia con los cristales de hidroxiapatita, $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$. ¿Cuáles son los porcentajes de *a*) calcio y *b*) fósforo en la hidroxiapatita?

Ejercicios conceptuales

98. En el 2003, investigadores de la Universidad de Columbia demostraron que el ácido β-hidroxibutírico puede ser una manera fácil y barata de tratar el mal de Parkinson. A partir del modelo molecular mostrado abajo, determine la fórmula estructural y la fórmula química del ácido β-hidroxibutírico. (Código de colores: negro = carbono, blanco = hidrógeno, rojo = oxígeno.)



En una fórmula estructural, cada línea que conecta dos símbolos químicos representa un par de electrones que es compartido entre los dos átomos. Basado en su análisis de esta y otras estructuras de este capítulo, ¿cuántos pares de electrones suele compartir un átomo de carbono con otros átomos? ¿El átomo de oxígeno y de hidrógeno comparten el mismo número de electrones con otros átomos?

99. Para cada uno de los siguientes iones simples, localice el elemento en la tabla periódica: Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+} y Al^{3+}. Hay un patrón aquí. ¿Cómo se relaciona la carga del catión con el número de grupo (la etiqueta en la parte superior de la columna)? ¿Qué carga debería tener un catión formado a partir de un átomo de rubidio? Escriba la fórmula del catión formado a partir de un átomo de bario. Localice los elementos que forman los siguientes aniones en la tabla periódica: F^-, Cl^-, Br^-, I^-, O^{2-} y S^{2-}. ¿Cuál es la fórmula del anión formado a partir de un átomo de hidrógeno?

100. Determine qué está mal en la fórmula de cada una de las sustancias siguientes. Posteriormente escriba la fórmula correcta.

fluoruro de litio, LiF_2
sulfuro de hierro(III), Fe_3S
hidróxido de aluminio, $AlOH_3$
nitrato de zinc, $Zn_3(NO)_2$
cloruro de calcio, $CaCl^+$

101. En la actualidad, el número de Avogadro se define como el número de "átomos en exactamente 0.012 kg de carbono −12 puro", el cual, según se ha medido, es de aproximadamente 6.0221479×10^{23}, dependiendo de la estabilidad del kilogramo estándar. R. F. Fox y T. P. Hill (*American Scientist*, marzo-abril 2007, 104) han propuesto que se defina como un entero, concretamente $84\,446\,888^3$ o 602 214 141 070 409 084 099 072 exactamente. ¿En qué difiere este número del valor actual? La masa del kilogramo estándar puede haber cambiado aproximadamente 50 μg desde que se construyó. Esto es, cerca de 150 cuatrillones (1.5×10^{17}) de átomos de platino e iridio. ¿Cómo se compara esta incertidumbre con la diferencia entre los dos valores del número de Avogadro?

102. Calcule el porcentaje de masa de renio, Re, en cada uno de los siguientes óxidos: ReO_2, ReO_3, Re_2O_3, Re_2O_7. Determine la carga que tiene el renio en cada uno de estos compuestos. Acomode las fórmulas en orden creciente de carga del ion renio. ¿Cómo cambia el porcentaje de renio en estos óxidos a medida que cambia la carga del ion renio?

103. Algunos compuestos con diferentes fórmulas moleculares tienen la misma fórmula empírica. El ácido acético, CH_3COOH, que se encuentra en el vinagre. La eritrulosa, $HOCH_2COCH(OH)CH_2OH$, utilizada en autobronceadores. Los líquidos de embalsamamiento pueden contener formaldehído, H_2CO. Un importante componente de la leche ácida y que también está presente en los músculos adoloridos es el ácido láctico $CH_3CH(OH)COOH$. La ribosa, $HOCH_2CH(OH)$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

CH(OH)CH(OH)CHO, es un componente importante del ácido ribonucleico. Determine las fórmulas molecular y empírica de estos compuestos, enlistando los elementos en este orden: carbono, hidrógeno y oxígeno. Calcule la masa molecular de cada compuesto. ¿Cuál es la proporción de cada una de las masas moleculares con la masa formular de la fórmula empírica?

104. Si se quema por completo una muestra de 2.5 moles de los compuestos siguientes, ¿cuál de ellos produciría más moles de agua? ¿Cuál produciría menos? *a*) CH_3CH_2OH; *b*) CH_3OH; *c*) CH_3OCH_3.

105. Cuando una muestra se quema en un tren de combustión, el porcentaje de oxígeno no puede determinarse en forma directa a partir de las masas de agua y dióxido de carbono formados. ¿Por qué?

106. ¿Qué masa de NaCl tendría igual número de iones *totales* que 284 g de $MgCl_2$?

107. Se encontraron dos depósitos de minerales que contienen plata. Uno de los depósitos contiene óxido de plata, el otro sulfuro de plata. Los depósitos pueden explotarse al mismo precio por tonelada de compuesto de plata; sin embargo, la compañía sólo puede hacer la explotación de uno de ellos. ¿De cuál de los depósitos recomendaría la explotación y por qué?

108. Tiene que tomarse una decisión en cuanto a la fuente más barata de zinc. Una de las fuentes es sulfato de zinc, $ZnSO_4$, la otra es acetato de zinc dihidratado, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$. Estas fuentes de zinc pueden adquirirse al mismo precio por kilogramo de compuesto. ¿Cuál es la fuente más económica de zinc y por cuánto?

109. Suponga que una moneda tiene un espesor de 1/16 pulgada y que la Luna está a 222 000 mi cuando está más cerca de la Tierra (perigeo). Demuestre por cálculo si un picomol de monedas apiladas cara a cara llegaría de la Tierra a la Luna.

110. Calcule la masa en gramos de 13.5 moles de *a*) cloruro de vinilo, C_2H_3Cl, la materia prima para el plástico; *b*) capseicina, $C_{18}H_{27}NO_3$, la sustancia que hace que "piquen" los chiles; *c*) ácido estéarico, $C_{18}H_{36}O_2$, utilizado en jabones.

Construyendo su conocimiento

NOTA: *A partir de este capítulo, para resolver los ejercicios de la parte "Construyendo su conocimiento" será necesario que utilice habilidades, conceptos o información que ya haya aprendido en los capítulos anteriores. Esto le brinda una excelente oportunidad de "integrar las cosas" a medida que vaya avanzando en sus estudios.*

111. Los vegetarianos suelen sufrir la deficiencia de vitamina B_{12}. Cada molécula de vitamina B_{12} tiene un solo átomo de cobalto y constituye 4.35% de cobalto en masa. ¿Cuál es la masa molecular de la vitamina B_{12}?

112. Un estudiante desea determinar las fórmulas empírica y molecular de un compuesto que sólo tiene carbono, hidrógeno y oxígeno. Para hacerlo, sometió a combustión una muestra de 0.625 g del compuesto y obtuvo 1.114 g de CO_2 y 0.455 g de agua. En otro análisis determinó que la masa molar del compuesto era de 74.1 g/mol. ¿Cuáles son las fórmulas empírica y molecular del compuesto?

113. El plomo metálico se utiliza para construir acumuladores para automóvil. El plomo se obtiene tostando primero galena (PbS) en una atmósfera reducida de aire para formar dióxido de azufre y óxido de plomo.
El óxido formado tiene 92.83% de plomo.
A continuación el plomo se obtiene mediante un proceso cuya eficiencia es casi de 100%. ¿Cuál es la fórmula mínima del óxido que se formó?

114. A temperatura ambiente, la densidad del agua es de 1.00 g/mL y la del etanol (alcohol de grano) de 0.789 g/mL. ¿Qué volumen de etanol tiene el mismo número de moléculas que 380.0 mL de agua?

115. Una gota de agua tiene un volumen aproximado de 0.050 mL. ¿Cuántas moléculas de agua se encuentran en una gota de agua? (Asuma que el agua tiene una densidad de 1.00 g/cm^3.)

116. Use el volumen molecular que se da junto con cada sustancia para calcular su densidad en gramos por mililitro: *a*) $NaHCO_3$, bicarbonato de sodio o carbonato ácido de sodio (también se le llama polvo para hornear) 0.0389 L/mol; *b*) I_2, yodo, 0.05148 L/mol; *c*) Hg, mercurio líquido, 0.01476 L/mol; *d*) NaCl, sal de mesa, 0.02699 L/mol.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

117. Utilice un motor de búsqueda en internet (como http://www.google.com) para localizar la historia y propiedades del elemento zinc. ¿Cuándo se obtuvo por primera vez? ¿Cuáles son los tres usos comunes del zinc? Describa los efectos que causa la deficiencia de zinc en la dieta humana.

118. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para localizar la historia y propiedades del elemento yodo. ¿Cuándo se obtuvo por primera vez? ¿Cuáles son los tres usos comunes del yodo? Describa tres efectos que causa la deficiencia de yodo o compuestos de yodo en la salud humana.

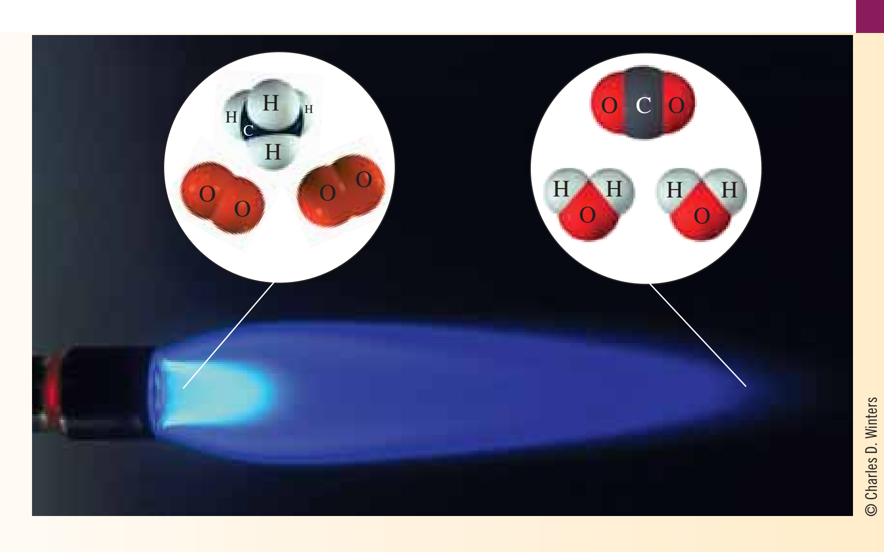
119. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para localizar una fuente de juegos o bromas químicas. Mencione un juego o broma en que intervenga el nombre de un elemento. Mencione una broma o juego en que esté implicado un compuesto de masa formular baja.

120. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para localizar la biografía de Louis Joseph Gay-Lussac. ¿Qué elemento descubrió y separó este científico?

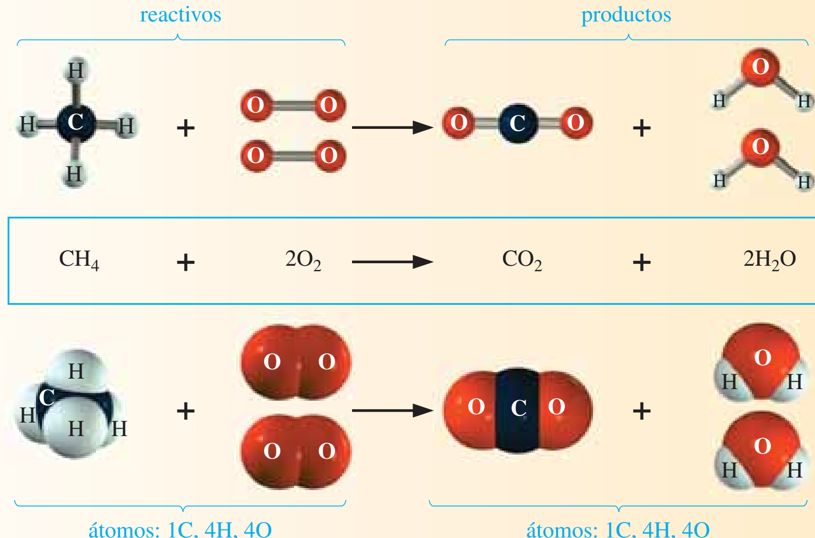
Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Ecuaciones químicas y estequiometría de reacción



CONTENIDO



En la combustión de metano (CH_4) con oxígeno (O_2) se producen principalmente agua (H_2O) y dióxido de carbono (CO_2). El metano es el componente principal del gas natural.

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Escribir ecuaciones químicas balanceadas para describir reacciones químicas, utilizando fórmulas químicas y modelos moleculares
- Interpretar las ecuaciones químicas balanceadas para calcular las moles de reactivos y productos que intervienen en las reacciones
- Interpretar las ecuaciones químicas balanceadas para calcular las masas de reactivos y productos que intervienen en las reacciones
- Determinar cuál es el reactivo limitante en las reacciones
- Utilizar el concepto de reactivo limitante en los cálculos registrados en las ecuaciones químicas
- Comparar la cantidad de sustancia que se forma en una reacción (rendimiento real) con la cantidad pronosticada (rendimiento teórico) y determinar el rendimiento porcentual
- Trabajar con reacciones secuenciales
- Aprender y utilizar la terminología de soluciones —soluto, solvente, concentración— e identificar la importancia molecular
- Calcular concentraciones de las soluciones
- Efectuar cálculos relacionados con el empleo de soluciones en reacciones químicas

En el capítulo 2 estudiamos la estequiometría de composición, es decir, las relaciones cuantitativas entre los elementos en los compuestos. En este capítulo estudiaremos la **estequiometría de reacción**: las relaciones cuantitativas entre sustancias cuando participan en reacciones químicas. En este estudio podemos plantear varias preguntas: ¿*cómo* podemos describir la reacción de una sustancia con otra? ¿*Cuánto* de una sustancia reacciona con una cantidad dada de otra sustancia? ¿*Qué reactivo* determina las cantidades de productos que se forman en una reacción química? ¿*Cómo* podemos describir reacciones químicas en solución acuosa?

Nuestro interés es describir con exactitud cualquier reacción química ya sea que se utilice en un análisis químico, en la fabricación industrial de un material útil o bien de una que tenga lugar durante el metabolismo en el cuerpo humano. Las ecuaciones químicas representan un lenguaje muy preciso y a la vez muy versátil que describe cambios químicos, por lo que comenzaremos nuestro estudio examinando las ecuaciones químicas.

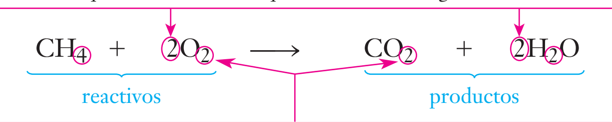
3.1 Ecuaciones químicas

Las reacciones químicas siempre implican la transformación de una o más sustancias en otra o más sustancias diferentes; en otras palabras, en las reacciones químicas se reacomodan átomos o iones para formar otras sustancias.

Las **ecuaciones químicas** se utilizan para describir reacciones químicas y en ellas aparecen 1) *las sustancias que reaccionan*, llamadas **reactivos**; 2) las *sustancias que se forman*, llamadas **productos**; y 3) *las cantidades relativas de las sustancias que intervienen*. Escribimos los reactivos a la *izquierda* de una flecha y los productos a la *derecha* de esa flecha. Los números que aparecen antes de la fórmula de los compuestos en una reacción química reciben el nombre de *coeficientes* y representan al número de moléculas (o unidades formulares) de cada reactivo o producto que se necesitan para balancear la ecuación. Como ejemplo típico, consideremos la combustión del gas natural: una reacción que sirve para calentar edificios y cocinar alimentos; el gas natural es una mezcla de varias sustancias, pero su componente principal es el metano, CH_4. La ecuación que describe la reacción del metano con un exceso de oxígeno es:

▶ Algunas veces no es posible representar a un cambio químico con una sola ecuación química; por ejemplo, cuando hay poco O_2 presente se producen tanto CO_2 como CO y debe usarse otra ecuación química para describir el proceso. En este caso, con un exceso de o con suficiente oxígeno, sólo se requiere una ecuación. Nos referimos a esto como combustión "completa" del metano.

Los coeficientes indican la cantidad de cada elemento o compuesto presente y pueden modificarse para balancear la ecuación; se asume que los coeficientes que se omiten son iguales a 1.



Los subíndices indican el número de átomos de cada elemento presente en el compuesto o elemento y *NO PUEDEN* modificarse al balancear la ecuación.

¿Cómo interpretamos esta ecuación? En palabras simples nos está indicando que el metano reacciona con el oxígeno para producir dióxido de carbono (CO_2) y agua. Con más precisión, ésta nos señala que por cada molécula de CH_4 que reacciona, también reaccionan dos moléculas de O_2 y que se forman una molécula de CO_2 y dos moléculas de H_2O; esto es,

$$\underset{\text{1 molécula}}{CH_4} + \underset{\text{2 moléculas}}{2O_2} \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{1 molécula}}{CO_2} + \underset{\text{2 moléculas}}{2H_2O}$$

▶ La flecha puede leerse "da" ("forma", "produce" u otro sinónimo). En algunos libros se usa la letra griega Δ en lugar de la palabra "calor".

Esta descripción de la reacción de CH_4 con O_2 se basa en *observaciones experimentales*. Muchos experimentos han demostrado que cuando una molécula de CH_4 reacciona con dos moléculas de O_2, se forman una molécula de CO_2 y dos moléculas de H_2O. *Las ecuaciones químicas se basan en observaciones experimentales*, y cuando se requieren condiciones especiales en las reacciones, éstas se indican arriba y debajo de la flecha de la reacción. La figura 3.1 es una representación pictórica del reacomodo de los átomos descritos por esta ecuación.

Como lo destacamos en la sección 1.1, *no hay cambio detectable en la cantidad de materia durante una reacción química ordinaria*. Este principio rector, la **ley de la conservación de la materia**, sienta las bases para el "balanceo" de ecuaciones químicas y para efectuar los cálculos basados en dichas ecuaciones. Ya que la materia no se crea ni se destruye durante una reacción química,

> en una ecuación química balanceada siempre debe aparecer el mismo número de cada tipo de átomo en ambos lados de la ecuación.

Los químicos suelen escribir ecuaciones químicas con el mínimo número posible de coeficientes enteros.

De modo que, antes de balancear una ecuación, todas las sustancias deben representarse con fórmulas que las describan *tal como existen*; por ejemplo, debemos escribir H_2 para representar moléculas diatómicas de hidrógeno —no H, que representa átomos individuales de hidrógeno, los cuales son inestables y no existen como tales en condiciones normales. Una vez que se han escrito las fórmulas correctas, no deben modificarse los subíndices de éstas. Diferentes subíndices en las fórmulas indican compuestos distintos, por lo que modificar las fórmulas significaría que la ecuación no describe la misma reacción.

reactivos   productos

A

B $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$

C

átomos: 1C, 4H, 4O   átomos: 1C, 4H, 4O

Figura 3.1 Tres representaciones de la reacción de metano con oxígeno para dar dióxido de carbono y agua. En cada representación se rompen enlaces químicos y se forman otros nuevos. En la parte *a*) se ilustra la reacción con modelos de barras y esferas, en *b*) se utilizan fórmulas químicas y en *c*) se usan modelos compactos.

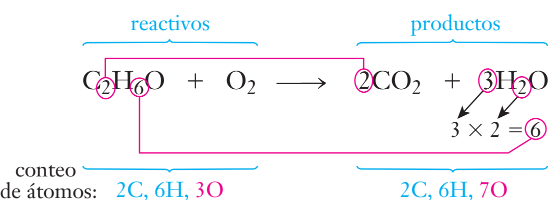
El éter dimetílico, C_2H_6O, se quema en exceso de oxígeno para producir dióxido de carbono y agua. Ahora efectuemos el balanceo de la ecuación de esta reacción. La ecuación sin balancear es

$$C_2H_6O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

En cada miembro de la ecuación, el carbono sólo aparece en un compuesto, lo mismo es cierto para el hidrógeno. Ahora efectuemos el balanceo de estos elementos. Los subíndices de los átomos de carbono e hidrógeno del C_2H_6O nos guían para asignar los coeficientes de los productos:

NALICE

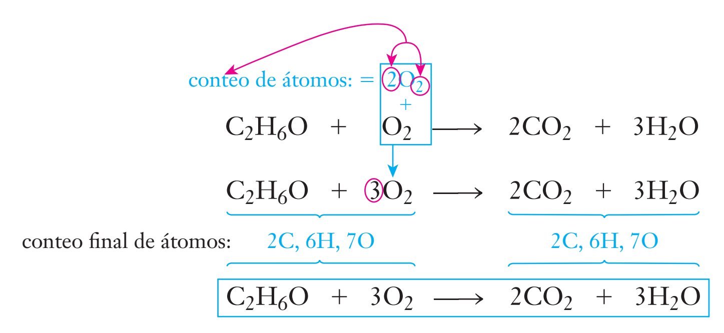
Recuerde multiplicar por el coeficiente todos los átomos de un compuesto, *incluyendo los subíndices.* Pero *no cambie* las fórmulas de los elementos o compuestos: ¡esto estaría cambiando las sustancias involucradas en la reacción!



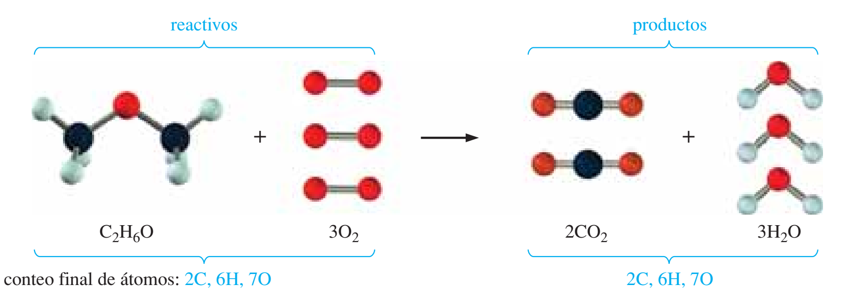
Ahora se tiene un número de átomos de O total diferente en cada lado de la ecuación: 3 en el lado de los reactivos y 7 en el lado de los productos. Ahora necesitamos balancear el oxígeno añadiendo 4 átomos de oxígeno más en el lado de los reactivos. Esto se hace añadiendo 2 o más moléculas de O_2 (4 átomos de oxígeno en total) a la que ya está presente, dando un total de moléculas de $3O_2$ en el lado de los reactivos:

NALICE

Un error muy común es omitir la verificación final de átomos para ver si la ecuación *realmente* está balanceada. Recuerde multiplicar el coeficiente por los subíndices de la fórmula de un compuesto para hacer un conteo correcto de todos los átomos presentes.



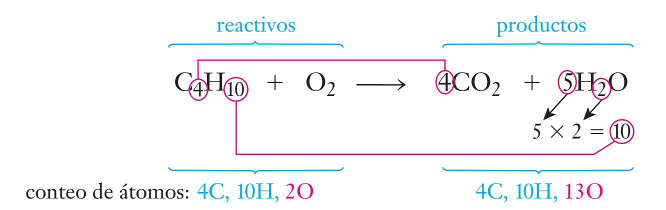
Cuando consideremos que ya terminamos el balanceo, *siempre* debemos realizar la verificación completa a fin de que el número total de átomos de cada elemento del lado de los reactivos concuerde con el que se encuentra en el lado de los productos de la ecuación. A continuación se muestra una visión molecular de esta ecuación balanceada, con modelos de barras y esferas (código de color del elemento: negro = C, rojo = oxígeno, blanco = H).



Estudiemos ahora una reacción que produce un coeficiente fraccionario. El butano, C_4H_{10}, se utiliza en muchos encendedores. La reacción de combustión de butano con O_2 se escribe inicialmente en su forma sin balancear como sigue:

$$C_4H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$$

Una vez más, el carbono aparece sólo en un compuesto en cada lado, y lo mismo sucede con el hidrógeno. Se comienza balanceando estos elementos. Los subíndices en los átomos de carbono e hidrógeno en el C_4H_{10} nos guían para asignar los coeficientes en el lado de los productos:



Hay un número diferente de átomos de O en cada lado: 2 en el lado de los reactivos y 13 en el lado de los productos. Necesitamos balancear el conteo de oxígeno añadiendo 11 átomos de oxígeno al lado de los reactivos. Esto se hace añadiendo 1 ½ = 5.5 moléculas de O_2 a la molécula que ya se encuentra ahí, dando un total de 6 ½ o o 6.5 moléculas de O_2 en el lado de los reactivos:

$$C_4H_{10} + 6.5\,O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O$$

conteo final de átomos: 4C, 10H, 13O — 4C, 10H, 13O

▶ Si va a expresar un coeficiente como valor fraccionario, es mejor enlistarlo como número decimal; por ejemplo 6.5, en lugar de 6 ½ o 13/2.

Aunque ésta es considerada una ecuación propiamente balanceada, muchos químicos no utilizan coeficientes fraccionarios de manera común en las ecuaciones químicas. Para convertir el coeficiente fraccionario a un valor entero, uno simplemente multiplica la ecuación balanceada por el valor entero adecuado para convertir el valor fraccionar al entero más pequeño. En este caso se multiplicaría la ecuación completa por un factor de 2 para producir la ecuación final balanceada con todos los coeficientes enteros:

$$2\,[\,C_4H_{10} + 6.5\,O_2 \longrightarrow 4CO_2 + 5H_2O\,]$$

$$2C_4H_{10} + 13\,O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

conteo final de átomos: 8C, 20H, 26O — 8C, 20H, 26O

Efectuemos el balanceo de la reacción de aluminio metálico con cloruro de hidrógeno, lo que da cloruro de aluminio e hidrógeno. La "ecuación" sin balancear es

$$Al + HCl \longrightarrow AlCl_3 + H_2$$

Tal como está la "ecuación", no satisface la ley de la conservación de la materia porque hay dos átomos de H en la molécula de H_2 y tres átomos de cloro en la unidad formular de $AlCl_3$ (lado de los productos), pero sólo un átomo de H y uno de Cl en la molécula de HCl (lado de los reactivos).

Primero efectuamos el balanceo del cloro escribiendo el coeficiente 3 antes de HCl.

reactivos — productos

$$Al + 3HCl \longrightarrow AlCl_3 + H_2$$

conteo de átomos: Al, 3H, 3Cl — Al, 2H, 3Cl

Ahora hay 3H en el lado izquierdo y 2H en el derecho, y sólo podemos agregar hidrógeno como H_2 (dos átomos a la vez) en el lado de los productos; por lo tanto, debemos buscar el mínimo común múltiplo de 3 y 2, que es 6, para balancear los átomos de H. Para tener un total de 6 átomos de H en ambos miembros, multiplicamos 3HCl por 2 y al solitario H_2 por 3, para obtener

$$Al + 3HCl\ (\times 2) \longrightarrow AlCl_3 + H_2\ (\times 3)$$

$$Al + 6HCl \longrightarrow AlCl_3 + 3H_2$$

conteo de átomos: Al, 6H, 6Cl — Al, 6H, 3Cl

Ahora vuelve a quedar sin balancear el Cl (6Cl en el lado izquierdo y 3Cl en el derecho), pero esto se resuelve agregando el coeficiente 2 antes del $AlCl_3$ del lado de los productos.

$$Al + 6HCl \longrightarrow \boxed{AlCl_3} + 3H_2 \quad (\times 2)$$

$$Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

conteo de átomos: Al, 6H, 6Cl   2Al, 6H, 6Cl

Todos los elementos están ahora balanceados, excepto el Al (1Al a la izquierda, 2Al a la derecha); terminamos el balanceo colocando el coeficiente 2 antes del Al en el lado de los reactivos.

$$\boxed{Al} + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2 \quad (\times 2)$$

$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

conteo final de átomos: 2Al, 6H, 6Cl   2Al, 6H, 6Cl

$$\boxed{2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2}$$

▶ Advierta la naturaleza iterativa de este proceso de balanceo, ya que es importante seguir la pista de los conteos totales de reactivos y productos para poder decidir qué material se debe balancear a continuación.

El balanceo de ecuaciones químicas por "tanteo" es un enfoque de *ensayo y error* que requiere mucha práctica, pero dicho enfoque es *muy importante*. Recuerde que utilizamos coeficientes enteros y que es difícil balancear por tanteo o "ensayo y error" algunas ecuaciones químicas. En el capítulo 11 aprenderemos métodos para balancear ecuaciones complejas.

Sugerencia para resolver problemas Balanceo de ecuaciones químicas

No hay un lugar en especial para comenzar a balancear ecuaciones, pero las sugerencias siguientes podrían ser útiles.

1. Busque los elementos que ocupen un lugar en ambos miembros de la ecuación (en un solo reactivo y en un solo producto) y balancee primero esos elementos.
2. Un buen punto de partida suele ser escoger un par de compuestos con un elemento común. En seguida seleccione el compuesto con mayor subíndice del elemento en cuestión para ver si puede usar el subíndice como coeficiente del otro compuesto.
3. Si en alguno de los miembros de la ecuación hay un elemento como tal, balancéelo al último.

Note cómo estas sugerencias funcionan en los procedimientos ejemplificados en esta sección. Recuerde siempre que *nunca* debe modificar los subíndices de las fórmulas, porque al hacerlo estaría describiendo otras sustancias. Sólo ajuste los coeficientes para balancear una ecuación.

Ejemplo 3.1 Balanceo de ecuaciones químicas

Balancee las ecuaciones químicas siguientes:

a) $P_4 + Cl_2 \longrightarrow PCl_3$

b) $RbOH + SO_2 \longrightarrow Rb_2SO_3 + H_2O$

c) $P_4O_{10} + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$

Estrategia

En cada caso, balanceamos por inspección un elemento a la vez, verificando que haya el mismo número de elementos de cada tipo en los miembros de reactivos y de productos de las ecuaciones.

Respuesta

a) Balanceamos primero el P.

$$P_4 + Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

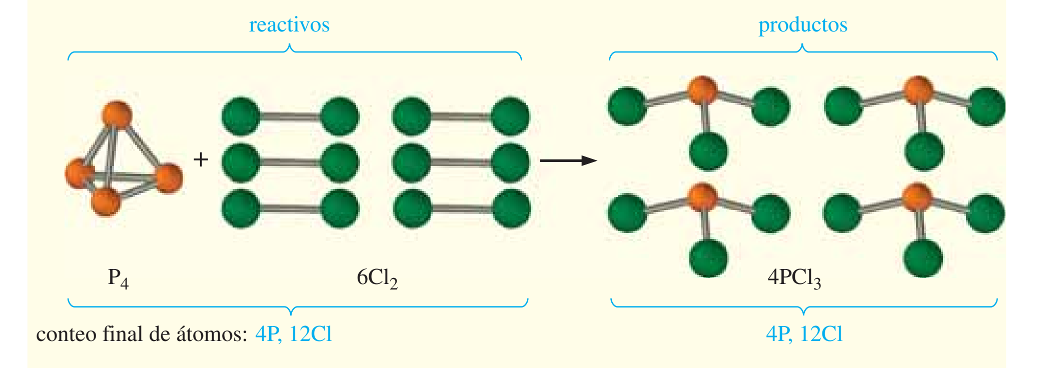
conteo de átomos: 4P, 2Cl   4P, 12Cl

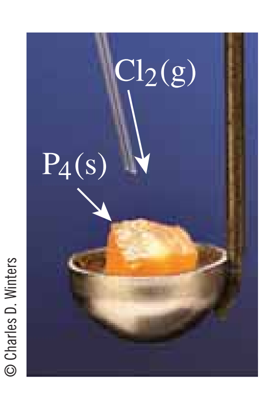
Ahora necesitamos 10 átomos más de Cl del lado de los reactivos, ya que un Cl_2 se convierte a 2Cl; por lo tanto, necesitamos 5 moléculas *más* de Cl_2, o un total de $6Cl_2$:

$$P_4 + 6Cl_2 \longrightarrow 4PCl_3$$

conteo final de átomos: 4P, 12Cl   4P, 12Cl

A continuación se muestra una visión molecular de esta reacción balanceada, con modelos de barras y esferas (código de color por elemento: naranja = P, verde = Cl).





Para comprobar, vemos que hay 4P y 12Cl en cada lado; por lo tanto, la ecuación está balanceada.

b) Primero balanceamos el Rb.

$$2RbOH + SO_2 \longrightarrow Rb_2SO_3 + H_2O$$

Vemos que en cada lado hay 2Rb, 1S, 2H y 4O, así que la ecuación está balanceada.

c) Hagamos primero el balanceo del P. Hay dos P a la derecha y 4P a la izquierda; por consiguiente, multiplicamos $Ca_3(PO_4)_2$ por 2.

$$P_4O_{10} + Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

En seguida balanceamos el Ca multiplicando $Ca(OH)_2$ por 6.

$$P_4O_{10} + 6Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + H_2O$$

Ahora vemos que hay 12H a la izquierda y sólo 2H a la derecha; por ende, multiplicamos H_2O por 6.

$$P_4O_{10} + 6Ca(OH)_2 \longrightarrow 2Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

Verificando el balance de O, vemos que hay $(10 + (2 \times 6)) = 22$O del lado izquierdo y $((2 \times 4 \times 2) + (6 \times 1)) = 22$O del lado derecho. Todos los demás elementos están balanceados; en consecuencia, la ecuación también lo está.

Ahora debe resolver los ejercicios 8 y 10.

3.2 Cálculos basados en ecuaciones químicas

Ya estamos listos para usar las ecuaciones químicas en el cálculo de las *cantidades* relativas de las sustancias que intervienen en reacciones químicas, por lo que consideraremos de nuevo la combustión del metano en presencia de oxígeno. La ecuación química balanceada de esta reacción es

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

En términos cuantitativos, a nivel molecular, la ecuación indica

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
1 molécula de metano		2 moléculas de oxígeno		1 molécula de dioxido de carbono		2 moléculas de agua

Ejemplo 3.2 Número de moléculas

Con base en la ecuación precedente, ¿cuántas moléculas de O_2 reaccionan con 47 moléculas de CH_4?

Estrategia

La ecuación *balanceada* nos indica que *una* molécula de CH_4 reacciona con *dos* moléculas de O_2. A partir de este hecho, podemos formular dos factores unitarios de conversión:

$$\frac{1 \text{ molécula de } CH_4}{2 \text{ moléculas de } O_2} \quad \text{y} \quad \frac{2 \text{ moléculas de } O_2}{1 \text{ molécula de } CH_4}$$

Estas expresiones son factores unitarios de *esta* reacción porque el numerador y el denominador son *equivalentes en términos químicos*; en otras palabras, el numerador y el denominador representan la misma cantidad de reacción. Para convertir moléculas de CH_4 a moléculas de O_2 multiplicamos por el segundo factor.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ molécula de } O_2 = 47 \text{ moléculas de } CH_4 \times \frac{\overbrace{2 \text{ moléculas de } O_2}^{\text{proporción a partir de la ecuación balanceada}}}{1 \text{ molécula de } CH_4} = 94 \text{ moléculas de } O_2$$

Ahora debe resolver el ejercicio 12.

▶ Una ecuación química balanceada puede interpretarse utilizando una base *molecular*.

ANALICE

La ecuación balanceada muestra dos moléculas de O_2 y sólo una molécula de CH_4, por lo que es razonable que el número de moléculas de O_2 que reacciona es el doble del número de moléculas de CH_4 que reaccionan.

Una ecuación química también indica las cantidades relativas de reactivos y productos que intervienen en una reacción química. Con anterioridad demostramos que las fórmulas pueden representar los moles de sustancias. En lugar de una sola molécula de CH_4, considere que el número de Avogadro de moléculas de CH_4 está experimentando esta reacción; entonces la ecuación se puede escribir

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
6.02×10^{23} moléculas		$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)		6.02×10^{23} moléculas		$2(6.02 \times 10^{23}$ moléculas)
= 1 mol		= 2 mol		= 1 mol		= 2 mol

Esta interpretación nos indica que *una* mol de metano reacciona con *dos* moles de oxígeno para dar *una* mol de dióxido de carbono y *dos* moles de agua.

▶ Por lo general no podemos trabajar con moléculas individuales; una mol de sustancia es la cantidad que podríamos usar en un experimento de laboratorio.

▶ Una ecuación química balanceada puede interpretarse en términos de *moles* de reactivos y de productos.

Ejemplo 3.3 Moles que se forman

¿Cuántas moles de agua pueden producirse si reaccionan 3.5 moles de metano con un exceso de oxígeno (esto es, más de la cantidad de oxígeno que se necesita)?

Estrategia

La ecuación de la combustión de metano

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
1 mol		2 mol		1 mol		2 mol

▶ No trate de memorizar los factores unitarios de las reacciones químicas; en su lugar, aprenda el *método* general para formularlos a partir de ecuaciones químicas balanceadas.

indica que 1 mol de metano reacciona con 2 mol de oxígeno para producir 2 mol de agua. A partir de esta información establecemos dos *factores unitarios*:

$$\frac{1 \text{ mol de } CH_4}{2 \text{ mol de } H_2O} \quad \text{y} \quad \frac{2 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de } CH_4}$$

En este cálculo utilizamos el segundo factor.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mol de } H_2O = 3.5 \text{ mol de } CH_4 \times \overbrace{\frac{2 \text{ mol de } H_2O}{1 \text{ mol de } CH_4}}^{\text{proporción a partir de la ecuación balanceada}} = \boxed{7.0 \text{ mol de } H_2O}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 14 y 18.

ANALICE

La ecuación balanceada muestra 2 moles de H_2O y únicamente 1 mol de CH_4, por lo que es razonable que el número de moles de H_2O que se producen es el doble de moles de CH_4 que reaccionan.

Conocemos la masa de 1 mol de cada sustancia y, por lo tanto, podemos escribir

CH_4 +	$2O_2$	$\longrightarrow$ CO_2 +	$2H_2O$
1 mol	2 mol	1 mol	2 mol
16.0 g	2(32.0 g)	44.0 g	2(18.0 g)
16.0 g	64.0 g	44.0 g	36.0 g
80.0 g de reactivos		80.0 g de productos	

La ecuación ahora nos indica que 16.0 g de CH_4 reacciona con 64.0 g de O_2 para formar 44.0 g de CO_2 y 36.0 g de H_2O: la ley de la conservación de la materia se cumple. Las ecuaciones químicas describen **proporciones de reacción**, esto es, *proporciones molares* de reactivos y productos, así como *masas relativas* de reactivos y productos.

▶ Una ecuación balanceada puede interpretarse en términos de *masa*.

Sugerencia para resolver problemas Uso de la proporción de reacción en cálculos con ecuaciones químicas balanceadas

La forma más importante de interpretar las ecuaciones químicas balanceadas es en términos de moles. Utilizamos los coeficientes para obtener la proporción de reacción (en moles) de cualquier par de sustancias que queramos relacionar; entonces la aplicamos como

$$\begin{matrix}\text{moles de}\\ \text{sustancia}\\ \text{buscada}\end{matrix} = \begin{pmatrix}\text{moles de}\\ \text{sustancia}\\ \text{dada}\end{pmatrix} \times \begin{pmatrix}\text{proporción de}\\ \text{reacción a partir de la}\\ \text{ecuación química balanceada}\end{pmatrix}$$

Es importante incluir las fórmulas de las sustancias como parte de las unidades, lo cual puede ayudarnos a formular los factores unitarios. Advierta que en el ejemplo 3.3 queremos cancelar de la fórmula el término mol de CH_4, de modo que éste debe estar en el denominador de la proporción molar, por la cual estamos multiplicando. Queremos el término mol de H_2O en la respuesta; por lo tanto, mol de H_2O debe aparecer en el numerador de la proporción molar. En otras palabras, no sólo escribimos $\frac{\text{mol}}{\text{mol}}$, sino que escribimos $\frac{\text{mol de algo}}{\text{mol de otra cosa}}$ indicando las fórmulas de las dos sustancias que intervienen.

Ejemplo 3.4 Masa de reactivo que se necesita

Calcule la masa de oxígeno que se necesita para reaccionar por completo con 1.20 moles de CH_4.

Estrategia

La ecuación balanceada

CH_4 +	$2O_2$	$\longrightarrow$ CO_2 +	$2H_2O$
1 mol	2 mol	1 mol	2 mol
16.0 g	2(32.0 g)	44.0 g	2(18.0 g)

proporciona las relaciones entre moles y gramos de reactivos y productos.

$$\text{mol de } CH_4 \longrightarrow \text{mol de } O_2 \longrightarrow \text{g de } O_2$$

Respuesta

proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada

$$\underline{?}\ \text{g de } O_2 = 1.20 \text{ mol de } CH_4 \times \frac{2 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } CH_4} \times \frac{32.0 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 76.8 \text{ g de } O_2$$

ANALICE

Recuerde utilizar el coeficiente adecuado de la ecuación balanceada al establecer esta expresión de proporción de reacción.

Ejemplo 3.5 Masa de reactivo necesario

Calcule la masa necesaria para reaccionar por completo con 24.0 g de CH_4.

Estrategia

Recuerde la ecuación balanceada del ejemplo 3.4.

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
1 mol		2 mol		1 mol		2 mol
16.0 g		2(32.0 g)		44.0 g		2(18.0 g)

En esta se ve que 1 mol de CH_4 reacciona con 2 mol de O_2. Estas dos cantidades son químicamente equivalentes, de modo que pueden formularse *factores unitarios*.

▶ Aquí resolvemos en tres pasos el problema: convertimos

1. g de $CH_4 \longrightarrow$ mol de CH_4
2. mol de $CH_4 \longrightarrow$ mol de O_2
3. mol de $O_2 \longrightarrow$ g de O_2

Respuesta

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
1 mol		2 mol		1 mol		2 mol

$$\underline{?}\ \text{mol de } CH_4 = 24.0 \text{ g de } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16.0 \text{ g de } CH_4} = 1.50 \text{ mol de } CH_4$$

$$\underline{?}\ \text{mol de } O_2 = 1.50 \text{ mol de } CH_4 \times \frac{2 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } CH_4} = 3.00 \text{ mol de } O_2$$

$$\underline{?}\ \text{g de } O_2 = 3.00 \text{ mol de } O_2 \times \frac{32.0 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 96.0 \text{ g de } O_2$$

Todos estos pasos pueden combinarse en uno solo para convertir

$$\text{g de } CH_4 \longrightarrow \text{mol de } CH_4 \longrightarrow \text{mol de } O_2 \longrightarrow \text{g de } O_2$$

$$\underline{?}\ \text{g de } O_2 = 24.0 \text{ g de } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16.0 \text{ g de } CH_4} \times \frac{2 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } CH_4} \times \frac{32.0 \text{ g de } O_2}{1 \text{ mol de } O_2} = 96.0 \text{ g de } O_2$$

Por ambos métodos llegamos a la misma respuesta: 96.0 g de O_2.

Ahora debe resolver el ejercicio 22.

ANALICE

La ecuación balanceada muestra más moles de O_2 que de CH_4; más aún, una mol de O_2 tiene una masa más grande (32.0 g) que una mol de CH_4 (16.0 g). Por lo tanto, es razonable que la masa de O_2 que reacciona es mucho mayor que la masa de CH_4.

La pregunta que se planteó en el ejemplo 3.5 puede invertirse como en el ejemplo 3.6.

Ejemplo 3.6 Masa de reactivo necesaria

¿Cuántos gramos de CH_4 se necesitan para reaccionar con 96.0 g de O_2?

Estrategia

Recordemos que 1 mol de CH_4 reacciona con 2 moles de O_2.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g de } CH_4 = 96.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{2 \text{ mol de } O_2} \times \frac{16.0 \text{ g de } CH_4}{1 \text{ mol de } CH_4} = 24.0 \text{ g de } CH_4$$

Ahora debe resolver el ejercicio 24.

ANALICE

Cuando en un problema como éste se da la masa en gramos, siempre debe convertirla a moles como primer paso. Estos factores unitarios son recíprocos a los que se utilizaron en el ejemplo 3.5.

Ésta es la cantidad de CH_4, del ejemplo 3.5, que reaccionó con 96.0 g de O_2.

Ejemplo 3.7 Masa de un producto que se forma

Casi todas las reacciones de combustión se efectúan en presencia de un exceso de O_2, esto es, más de la cantidad de O_2 que se necesita para quemar la sustancia por completo. Calcule la masa de CO_2, en gramos, que puede formarse al quemar 6.00 moles de CH4 con un exceso de O_2.

Estrategia

La ecuación balanceada nos indica que 1 mol de CH_4 produce 1 mol de CO_2.

$$\begin{array}{ccccccc} CH_4 & + & 2O_2 & \longrightarrow & CO_2 & + & 2H_2O \\ 1\text{ mol} & & 2\text{ mol} & & 1\text{ mol} & & 2\text{ mol} \\ 16.0\text{ g} & & 2(32.0\text{ g}) & & 44.0\text{ g} & & 2(18.0\text{ g}) \end{array}$$

Respuesta

$$\underline{?}\text{ g de }CO_2 = 6.00\text{ mol de }CH_4 \times \underbrace{\frac{1\text{ mol de }CO_2}{1\text{ mol de }CH_4}}_{\text{proporción de reacción de la ecuación balanceada}} \times \frac{44.0\text{ g de }CO_2}{1\text{ mol de }CO_2} = \boxed{2.64 \times 10^2\text{ g de }CO_2}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 26.

▶ Es importante darse cuenta de que la reacción debe detenerse cuando se hayan consumido 6.00 moles de CH_4 y que un poco de O_2 quedará sin reaccionar.

Note que, aunque hay un exceso de O_2 presente, se utilizó de todos modos la ecuación química balanceada para resolver el problema.

Es común que la estequiometría de reacción implique la interpretación de una ecuación química balanceada para relacionar cierta información *dada* con cierta información que *se busca*.

Ejemplo 3.8 Masa necesaria de un reactivo

El fósforo, P_4, arde en presencia de un exceso de oxígeno para dar decaóxido de tetrafósforo, P_4O_{10}. En esta reacción, ¿qué masa de P_4 reacciona con 1.50 moles de O_2?

Estrategia

La ecuación balanceada nos indica que 1 mol de P_4 reacciona con 5 moles de O_2.

$$\begin{array}{ccccc} P_4 & + & 5O_2 & \longrightarrow & P_4O_{10} \\ 1\text{ mol} & & 5\text{ mol} & & 1\text{ mol} \end{array}$$

$$\text{mol de }O_2 \longrightarrow \text{mol de }P_4 \longrightarrow \text{masa de }P_4$$

Respuesta

$$\underline{?}\text{ g de }P_4 = 1.50\text{ mol de }O_2 \times \underbrace{\frac{1\text{ mol de }P_4}{5\text{ mol de }O_2}}_{\text{proporción de reacción de la ecuación balanceada}} \times \frac{124.0\text{ g de }P_4}{\text{mol de }P_4} = \boxed{37.2\text{ g de }P_4}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

ANALICE

Nunca inicie un cálculo en que intervenga una reacción química sin verificar primero que la ecuación esté balanceada.

Las posibilidades para resolver este tipo de problemas no tienen límite; con los ejercicios 12 a 29 al final del capítulo podrá ejercitarse en este tipo de cálculos.

3.3 Concepto de reactivo limitante

En los problemas que hasta ahora hemos resuelto se estableció o quedó implícita la presencia de un exceso de un reactivo. Estos cálculos estaban basados en la sustancia que se consumía primero, la cual recibe el nombre de **reactivo limitante**. Antes de estudiar este concepto en estequiometría, plantearemos la idea básica considerando una analogía sencilla que no tiene que ver con la química.

▶ Los químicos a menudo consultan el concepto de reactivo limitante.

Suponga que tiene cuatro rebanadas de jamón y seis rebanadas de pan para preparar el mayor número de sándwiches posible utilizando una rebanada de jamón y dos rebanadas de pan por sándwich. Resulta obvio que sólo puede preparar tres emparedados, punto en el cual se le termina el pan. (En una reacción química esto correspondería a que uno de los reactivos se hubiera consumido —por lo que la reacción se detendría.)

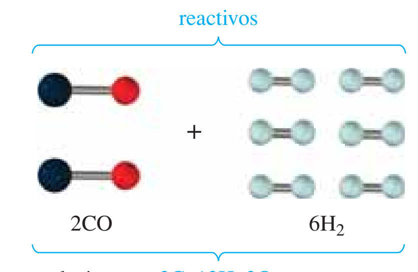
Por lo tanto, el pan es el *reactivo limitante*, y la rebanada de jamón que queda, el *reactivo en exceso*. La cantidad de producto, sándwiches de jamón, queda determinada por el reactivo limitante, el pan en este caso. El reactivo limitante no es necesariamente el que está presente en menor cantidad: tenemos cuatro rebanadas de jamón, la cantidad menor, y seis rebanadas de pan, pero la *proporción de reacción* es de dos rebanadas de pan y una de jamón y, por eso, el pan es el reactivo limitante.

Considere la ecuación balanceada siguiente:

$$CO + 2H_2 \longrightarrow CH_3OH$$

Suponga que tenemos la mezcla siguiente representada aquí con modelos de barras y esferas (código de color por elemento: negro = C, rojo = oxígeno, blanco = H).

reactivos

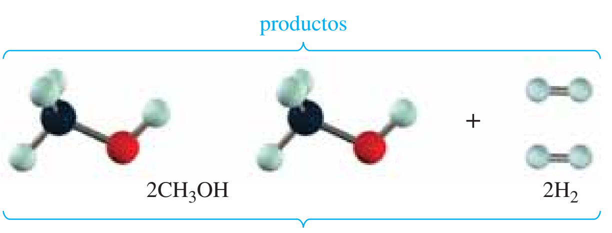


2CO 6H_2

conteo de átomos: 2C, 12H, 2O

Estos pueden reaccionar para formar sólo dos moléculas de CH_3OH (metanol) y sobran 2 moléculas de H_2, como se muestra a continuación.

productos



2CH_3OH 2H_2

conteo de átomos: 2C, 12H, 2O

En este ejemplo, hay moléculas de H_2 en exceso (dos más que las necesarias para reaccionar con las moléculas de CO presentes). La otra manera (que indica lo mismo) de ver esta reacción es que no hay moléculas de CO suficientes para reaccionar con todas las moléculas de H_2; en este ejemplo, el CO recibe el nombre de *reactivo limitante*.

En los ejemplos siguientes se muestra el concepto de reactivo limitante aplicado a cálculos químicos.

Ejemplo 3.9 Reactivo limitante

¿Qué masa de CO_2 podría formarse cuando reaccionan 16.0 g de CH_4 con 48.0 g de O_2?

Estrategia

La ecuación balanceada nos indica que 1 mol de CH_4 reacciona con 2 moles de O_2.

CH_4	+	$2O_2$	$\longrightarrow$	CO_2	+	$2H_2O$
1 mol		2 mol		1 mol		2 mol
16.0 g		2(32.0 g)		44.0 g		2(18.0 g)

Tenemos la masa tanto de CH_4 como de O_2, así que calculamos las moles de cada reactivo y luego determinamos las moles de cada reactivo que se necesitan para reaccionar con el otro. Mediante estos cálculos identificamos al reactivo limitante. Así, la base del cálculo será ésta.

Siempre recuerde convertir los gramos a moles para este tipo de problemas. Después ponga atención a los coeficientes en la ecuación química balanceada para tener una guía al determinar el reactivo limitante.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mol de } CH_4 = 16.0 \text{ g de } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16.0 \text{ g de } CH_4} = \underline{1.00 \text{ mol de } CH_4}$$

$$\underline{?} \text{ mol de } O_2 = 48.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} = \underline{1.50 \text{ mol de } O_2}$$

Ahora volvamos a la ecuación balanceada. Primero calculamos las moles de O_2 que se necesitarían para reaccionar con 1.00 mol de CH_4.

$$\underline{?} \text{ mol de } O_2 = 1.00 \text{ mol de } CH_4 \times \overbrace{\frac{2 \text{ mol de } O_2}{1 \text{ mol de } CH_4}}^{\text{proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada}} = 2.00 \text{ mol de } O_2$$

Vemos que se necesitan 2.00 moles de O_2, pero sólo tenemos 1.50 moles de O_2. Por lo tanto, el reactivo limitante es el O_2. En forma alternativa, podemos calcular las moles de CH_4 que reaccionarían con 1.50 moles de O_2.

$$\underline{?} \text{ mol de } CH_4 = 1.50 \text{ mol de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{2 \text{ mol de } O_2} = 0.750 \text{ mol de } CH_4$$

Esto nos indica que sólo se necesitan 0.750 mol de CH_4 para reaccionar con 1.50 moles de O_2. Pero tenemos 1.00 mol de CH_4, así que vemos de nuevo que el reactivo limitantes es el O_2. La reacción se detendrá cuando el reactivo limitante se consuma, de tal manera que basaremos los cálculos en el O_2.

$$\text{g de } O_2 \longrightarrow \text{mol de } O_2 \longrightarrow \text{mol de } CO_2 \longrightarrow \text{g de } CO_2$$

$$\underline{?} \text{ g de } CO_2 = 48.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} \times \frac{1 \text{ mol de } CO_2}{2 \text{ mol de } O_2} \times \frac{44.0 \text{ g de } CO_2}{1 \text{ mol de } CO_2} = \boxed{33.0 \text{ g de } CO_2}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

NALICE

La cadena de conversiones da las unidades correctas (g de CO_2).

Por lo tanto, 33.0 g de CO_2 es el máximo de CO_2 que puede obtenerse a partir de 16.0 g de CH_4 y 48.0 g de O_2. Si nuestra base de cálculo hubiera sido el CH_4 en vez del O_2, la respuesta sería demasiado grande (44.0 g) y *errónea*, pues se necesitaría más O_2 del que se tenía.

Otra manera de abordar problemas como el del ejemplo 3.9 es calcular las moles de cada reactivo:

$$\underline{?} \text{ mol de } CH_4 = 16.0 \text{ g de } CH_4 \times \frac{1 \text{ mol de } CH_4}{16.0 \text{ g de } CH_4} = \underline{1.00 \text{ mol de } CH_4}$$

$$\underline{?} \text{ mol de } O_2 = 48.0 \text{ g de } O_2 \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{32.0 \text{ g de } O_2} = \underline{1.50 \text{ mol de } O_2}$$

Luego volvemos a la ecuación balanceada. Primero calculamos la *proporción necesaria* de reactivos como lo indica la ecuación química balanceada. Luego calculamos la *proporción disponible* de reactivos y comparamos las dos:

Proporción necesaria	**Proporción disponible**
$\frac{1 \text{ mol de } CH_4}{2 \text{ mol de } O_2} = \frac{0.500 \text{ mol de } CH_4}{1.00 \text{ mol de } O_2}$	$\frac{1.00 \text{ mol de } CH_4}{1.50 \text{ mol de } O_2} = \frac{0.667 \text{ mol de } CH_4}{1.00 \text{ mol de } O_2}$

Vemos que cada mol de O_2 necesita exactamente 0.500 mol de CH_4 para consumirse por completo. Tenemos 0.667 mol de CH_4 por cada mol de O_2; por consiguiente, hay más CH_4 que el necesario para reaccionar con el O_2 presente. Esto significa que *no hay* O_2 *suficiente* para reaccionar con todo el CH_4 disponible. La reacción debe detenerse cuando se haya consumido el O_2. El O_2 es el reactivo limitante y nuestra base de cálculo debe ser éste. (Suponga que la proporción disponible entre CH_4 y O_2 fue *menor que* la proporción necesaria. Entonces hubiéramos concluido que no hay suficiente CH_4 para reaccionar con todo el O_2, en cuyo caso el CH_4 sería el reactivo limitante.)

Sugerencia para resolver problemas Determinación del reactivo limitante

Los estudiantes suelen preguntarse cómo se puede saber qué proporción se debe calcular para determinar el reactivo limitante.

1. La proporción debe integrarse con los dos reactivos cuyas cantidades se dan en el problema.
2. No importa la forma en que calcule la proporción, ya que calcula en el mismo orden tanto la proporción buscada como la proporción disponible; por ejemplo, podríamos calcular las proporciones buscada y disponible de $\frac{\text{mol de } O_2}{\text{mol de } CH_4}$ con el mismo enfoque que ejemplificamos.
3. Si no puede decidir cómo resolver un problema de reactivo limitante, como último recurso podría efectuar el cálculo doble —de nuevo con base en la cantidad dada de cada reactivo. La respuesta correcta es la de *menor magnitud*.

A NALICE

Cuando tenemos las cantidades de *dos* (*o más*) reactivos, debemos intuir que se trata de un problema de reactivo limitante. Es bastante improbable que *exactamente* las cantidades estequiométricas de ambos reactivos estén presentes en una mezcla de reacción.

Ejemplo 3.10 Reactivo limitante

¿Cuál es la masa máxima de $Ni(OH)_2$ que puede prepararse al mezclar dos soluciones que contienen 25.9 g de $NiCl_2$ y 10.0 g de NaOH, respectivamente?

$$NiCl_2 + 2NaOH \longrightarrow Ni(OH)_2 + 2NaCl$$

Estrategia

Si interpretamos la ecuación balanceada como de costumbre, tenemos que

$NiCl_2$	+ 2NaOH	$\longrightarrow Ni(OH)_2$	+ 2NaCl
1 mol	2 mol	1 mol	2 mol
129.6 g	2(40.0 g)	92.7 g	2(58.4 g)

Determinamos las moles de $NiCl_2$ y NaOH presentes. Luego calculamos las moles de cada reactivo que se requieren para reaccionar con el otro reactivo. Con estos cálculos identificamos al reactivo limitante y nuestra base de cálculo serán las moles del reactivo limitante.

▶ Aunque la reacción tenga lugar en solución acuosa, este cálculo es semejante al de los ejemplos precedentes porque tenemos las cantidades de reactivos puros.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mol de } NiCl_2 = 25.9 \text{ g de } NiCl_2 \times \frac{1 \text{ mol de } NiCl_2}{129.6 \text{ g de } NiCl_2} = 0.200 \text{ mol de } NiCl_2$$

$$\underline{?} \text{ mol de NaOH} = 10.0 \text{ g de NaOH} \times \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40.0 \text{ g de NaOH}} = 0.250 \text{ mol de NaOH}$$

Volvemos a la ecuación balanceada y calculamos las moles de NaOH necesarias para reaccionar con 0.200 mol de $NiCl_2$.

$$\underline{?} \text{ mol de NaOH} = 0.200 \text{ mol de } NiCl_2 \times \frac{2 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de } NiCl_2} = 0.400 \text{ mol de NaOH}$$

Pero sólo tenemos 0.250 mol de NaOH; por lo tanto, NaOH es el reactivo limitante.

g de NaOH $\longrightarrow$ mol de NaOH $\longrightarrow$ mol de $Ni(OH)_2$ $\longrightarrow$ g de $Ni(OH)_2$

$$\underline{?} \text{ g de } Ni(OH)_2 = 10.0 \text{ g de NaOH} \times \frac{1 \text{ mol de NaOH}}{40.0 \text{ g de NaOH}} \times \underbrace{\frac{1 \text{ mol de } Ni(OH)_2}{2 \text{ mol de NaOH}}}_{\text{proporción de reacción de la ecuación balanceada}}$$

$$\times \frac{92.7 \text{ g de } Ni(OH)_2}{1 \text{ mol de } Ni(OH)_2} = 11.6 \text{ g de } Ni(OH)_2$$

Ahora debe resolver los ejercicios 34 y 36.

© Charles Steele

Cuando se agrega una solución incolora de NaOH a una solución verde de $NiCl_2$, se forma un precipitado verde de $Ni(OH)_2$. (Ejemplo 3.10.)

3.4 Rendimiento porcentual de las reacciones químicas

El **rendimiento teórico** de una reacción química es el rendimiento que se calcula suponiendo que la reacción es completa. En la práctica, por lo general no obtenemos la cantidad teórica de producto de una mezcla de reacción, lo cual es cierto por varias razones: 1) muchas reacciones no son completas; esto es, los reactivos no se convierten por completo en productos; 2) en algunos casos, ciertos reactivos experimentan dos o más reacciones al mismo tiempo y forman tanto productos deseados como indeseados. Las reacciones distintas de las deseadas reciben el nombre de *reacciones secundarias*; 3) en ocasiones, la separación del producto deseado es tan difícil que no es posible recuperar todo el producto que se forma. El **rendimiento real,** o **rendimiento recuperado**, es la cantidad de producto puro que realmente se obtiene en una reacción en específico.

▶ En los ejemplos que hasta ahora hemos manejado, las cantidades de productos que hemos calculado son rendimientos teóricos.

El **rendimiento porcentual** se utiliza para indicar la cantidad que se obtiene del producto deseado a partir de una reacción.

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real de producto}}{\text{rendimiento teórico de producto}} \times 100\%$$

Consideremos la preparación de nitrobenceno, $C_6H_5NO_2$, al hacer reaccionar una cantidad limitada de benceno, C_6H_6, con exceso de ácido nítrico, HNO_3. La ecuación balanceada de la reacción puede escribirse como

$$\begin{array}{ccccccc} C_6H_6 & + & HNO_3 & \longrightarrow & C_6H_5NO_2 & + & H_2O \\ \text{1 mol} & & \text{1 mol} & & \text{1 mol} & & \text{1 mol} \\ \text{78.1 g} & & \text{63.0 g} & & \text{123.1 g} & & \text{18.0 g} \end{array}$$

Ejemplo 3.11 Rendimiento porcentual

Una muestra de 15.6 g de C_6H_6 se mezcló con un exceso de HNO_3 y recuperamos 18.0 g de $C_6H_5NO_2$. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de $C_6H_5NO_2$ en esta reacción?

Estrategia

Primero interpretamos la ecuación química balanceada para calcular el rendimiento teórico de $C_6H_5NO_2$, y a continuación usamos el rendimiento real (recuperado) y la definición anterior para calcular el rendimiento porcentual.

Respuesta

Calculamos el rendimiento teórico de $C_6H_5NO_2$.

$$\underline{?}\text{ g de } C_6H_5NO_2 = 15.6\text{ g de } C_6H_6 \times \frac{1\text{ mol de } C_6H_6}{78.1\text{ g de } C_6H_6} \times \overbrace{\frac{1\text{ mol de } C_6H_5NO_2}{1\text{ mol de } C_6H_6}}^{\text{proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada}}$$
$$\times \frac{123.1\text{ g de } C_6H_5NO_2}{1\text{ mol de } C_6H_5NO_2} = 24.6\text{ g de } C_6H_5NO_2 \longleftarrow \text{rendimiento teórico}$$

▶ No es necesario conocer la masa de una mol de HNO_3 para resolver este problema.

Este resultado nos indica que si *todo* el C_6H_6 se hubiera convertido a $C_6H_5NO_2$ y recuperado, tendríamos que haber obtenido 24.6 g de $C_6H_5NO_2$ (rendimiento del 100%); sin embargo, sólo recuperamos 18.0 g de $C_6H_5NO_2$.

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real de producto}}{\text{rendimiento teórico de producto}} \times 100\% = \frac{18.0\text{ g}}{24.6\text{ g}} \times 100\% = 73.2\%$$

Ahora debe resolver el ejercicio 44.

El rendimiento porcentual nunca puede exceder al 100%, por lo que esta respuesta es razonable.

La cantidad de nitrobenceno que se obtiene *en este experimento* es el 73.2% de la cantidad que se esperaría *si* la reacción hubiera sido completa, *si* no hubiera reacciones secundarias y *si* hubiéramos podido recuperar todo el producto como sustancia pura.

3.5 Reacciones secuenciales

De manera común se necesita más de una reacción para convertir los materiales de partida en el producto deseado; esto se aplica a muchas reacciones que llevamos a cabo en el laboratorio y a muchos procesos industriales. Éstas reciben el nombre de **reacciones secuenciales**. La cantidad de producto deseado de cada reacción se utiliza como material de partida en la reacción siguiente.

Ejemplo 3.12 Reacciones secuenciales

A temperaturas elevadas, el carbono reacciona con agua para formar una mezcla de monóxido de carbono (CO) e hidrógeno (H_2).

$$C + H_2O \xrightarrow{\text{calor}} CO + H_2$$

El monóxido de carbono se separa del H_2 y entonces se usa para separar níquel del cobalto por formación de un compuesto gaseoso: tetracarbonilo de níquel, $Ni(CO)_4$.

$$Ni + 4CO \longrightarrow Ni(CO)_4$$

¿Qué masa de $Ni(CO)_4$ podría obtenerse a partir del CO que se produce al hacer reaccionar 75.0 g de carbono? Considere el rendimiento del 100%.

Estrategia

Interpretamos ambas ecuaciones químicas de la manera acostumbrada y resolvemos en dos pasos el problema. Las ecuaciones nos indican que una mol de C produce una mol de CO y que necesitamos cuatro moles de CO para producir una mol de $Ni(CO)_4$.

1. Determinamos las moles de CO formadas en la primera reacción.
2. A partir de las moles de CO formadas en la primera reacción, calculamos los gramos de $Ni(CO)_4$ producidas en la segunda reacción.

Respuesta

1.

C_6H_6 +	H_2O ⟶	CO +	H_2
1 mol	1 mol	1 mol	1 mol
12.0 g	63.0 g	123.0 g	18.0 g

proporción de reacción de la ecuación balanceada

$$\underline{?}\ \text{mol de CO} = 75.0\ \text{g de C} \times \frac{1\ \text{mol de C}}{12.0\ \text{g de C}} \times \frac{1\ \text{mol de CO}}{1\ \text{mol de C}} = 6.25\ \text{mol de CO}$$

2.

Ni +	4CO ⟶	$Ni(CO)_4$
1 mol	4 mol	1 mol
		171 g

proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada

$$\underline{?}\ \text{g de Ni(CO)}_4 = 6.25\ \text{mol de CO} \times \frac{1\ \text{mol de Ni(CO)}_4}{4\ \text{mol de CO}} \times \frac{171\ \text{g de Ni(CO)}_4}{1\ \text{mol de Ni(CO)}_4} = 267\ \text{g de Ni(CO)}_4$$

En forma alternativa, podemos integrar una serie de factores unitarios con base en las conversiones de la secuencia de reacciones y resolver en un solo paso el problema.

g de C ⟶ mol de C ⟶ mol de CO ⟶ mol de $Ni(CO)_4$ ⟶ g de $Ni(CO)_4$

proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada

$$\underline{?}\ \text{g de Ni(CO)}_4 = 75.0\ \text{g de C} \times \frac{1\ \text{mol de C}}{12.0\ \text{g de C}} \times \frac{1\ \text{mol de CO}}{1\ \text{mol de C}} \times \frac{1\ \text{mol de Ni(CO)}_4}{4\ \text{mol de CO}} \times \frac{171\ \text{g de Ni(CO)}_4}{1\ \text{mol de Ni(CO)}_4} = 267\ \text{g de Ni(CO)}_4$$

Ahora debe resolver el ejercicio 50.

Ejemplo 3.13 Reacciones secuenciales, rendimiento porcentual

El ácido fosfórico, H_3PO_4, es un compuesto muy importante que se utiliza para elaborar fertilizantes y también está presente en las bebidas de cola.

El H_3PO_4 puede prepararse en un proceso de dos pasos.

$$\text{Reacción 1: } P_4 + 5O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$$

$$\text{Reacción 2: } P_4O_{10} + 6H_2O \longrightarrow 4H_3PO_4$$

Hacemos reaccionar 272 g de fósforo con un exceso de oxígeno para formar decaóxido de tetrafósforo, P_4H_{10}, con rendimiento del 89.5%. En la reacción del paso 2 se obtiene un rendimiento del 96.8% de H_3PO_4. ¿Qué masa de H_3PO_4 se produjo?

Estrategia

1. Interpretamos la primera ecuación como de costumbre y calculamos la cantidad de P_4O_{10} *que se obtiene*.

$$\begin{array}{ccccc} P_4 & + & 5O_2 & \longrightarrow & P_4O_{10} \\ \text{1 mol} & & \text{5 mol} & & \text{1 mol} \\ \text{124 g} & & \text{5(32.0 g)} & & \text{284 g} \end{array}$$

g de P_4 ⟶ mol de P_4 ⟶ mol de P_4O_{10} ⟶ g de P_4O_{10}

2. Interpretamos la segunda ecuación y calculamos la cantidad de H_3PO_4 *obtenido* a partir de P_4O_{10} en el paso número 1.

$$\begin{array}{ccccc} P_4O_{10} & + & 6H_2O & \longrightarrow & 4H_3PO_4 \\ \text{1 mol} & & \text{6 mol} & & \text{4 mol} \\ \text{284 g} & & \text{6(18.0 g)} & & \text{4(98.0 g)} \end{array}$$

g de P_4O_{10} ⟶ mol de P_4O_{10} ⟶ H_3PO_4 ⟶ g de H_3PO_4

Respuesta

proporción de reacción de la ecuación balanceada

$$\textbf{1.}\ \underline{?}\ \text{g de } P_4O_{10} = 272 \text{ g de } P_4 \times \frac{1 \text{ mol de } P_4}{124 \text{ g de } P_4} \times \frac{1 \text{ mol de } P_4O_{10}}{1 \text{ mol de } P_4} \times \frac{284 \text{ g de } P_4O_{10} \text{ teórico}}{1 \text{ mol de } P_4O_{10} \text{ teórico}} \times \left(\frac{89.5 \text{ g de } P_4O_{10} \text{ real}}{100 \text{ g de } P_4O_{10} \text{ teórico}}\right) = 558 \text{ g de } P_4O_{10}$$

$$\textbf{2.}\ \underline{?}\ \text{g de } H_3PO_4 = 558 \text{ g de } P_4O_{10} \times \frac{1 \text{ mol de } P_4O_{10}}{284 \text{ g de } P_4O_{10}} \times \frac{4 \text{ mol de } H_3PO_4}{1 \text{ mol de } P_4O_{10}} \times \frac{98.0 \text{ g de } H_3PO_4 \text{ teórico}}{1 \text{ mol de } H_3PO_4 \text{ teórico}} \times \left(\frac{96.8 \text{ g de } H_3PO_4 \text{ real}}{100 \text{ g de } H_3PO_4 \text{ teórico}}\right) = 746 \text{ g de } H_3PO_4$$

Ahora debe resolver los ejercicios 52 y 54.

© Charles Steele

Dos de los usos más importantes del H_3PO_4 son la elaboración de fertilizantes y refrescos de cola. En Estados Unidos cada persona consume al año alrededor de 50 kg de H_3PO_4 en forma de fertilizante.

NALICE

Los factores unitarios que corresponden a menos del 100% de reacción y a menos del 100% de recuperación están escritos entre paréntesis. Si usted escribe "real" y "teórico" como parte de las unidades, esto lo ayudará a generar los factores unitarios correctos.

3.6 Concentración de las soluciones

Muchas reacciones químicas se llevan a cabo, de manera más conveniente, con los reactivos disueltos (en solución) en vez de como sustancias puras. Una **solución** es una mezcla homogénea, a nivel molecular, de dos o más sustancias. Por lo general, las soluciones simples constan de una sustancia, el **soluto**, disuelta en otra sustancia, el **solvente**. Por ejemplo, las soluciones de ácido clorhídrico pueden prepararse disolviendo cloruro de hidrógeno (HCl, un gas a temperatura ambiente y presión atmosférica) en agua. Las soluciones de hidróxido de sodio se preparan disolviendo NaOH sólido en agua. Las soluciones que se emplean en el laboratorio suelen ser líquidas y el solvente casi siempre es el agua; éstas reciben el nombre de **soluciones acuosas**.

▶ En algunas soluciones, como la formada por alcohol etílico y agua en partes iguales, la distinción entre *soluto* y *solvente* puede ser arbitraria.

© Charles Steele

En algunos productos para desbloquear drenajes, el hidróxido de sodio y el aluminio no reaccionan cuando están almacenados en forma sólida. Al agregar agua el NaOH se disuelve y comienza a actuar sobre la grasa atrapada y, al mismo tiempo, el NaOH y el Al reaccionan para producir H_2 gaseoso. La turbulencia resultante ayuda a desalojar la obstrucción. ¿Ahora ve por qué el producto para desbloquear drenajes debe mantenerse fuertemente sellado?

Es común utilizar soluciones para efectuar reacciones químicas. Las soluciones permiten la interacción más íntima a nivel molecular entre las sustancias que reaccionan, mucho más de lo que sería posible en su forma sólida. (Un ejemplo práctico son los productos para desbloquear drenajes; uno de ellos aparece en la fotografía.)

Algunas veces ajustamos la concentración de las soluciones para acelerar o retardar la velocidad de una reacción. En esta sección se estudian los métodos para expresar las cantidades de los diferentes componentes presentes en una cantidad dada de solución.

La **concentración** de las soluciones se expresa en términos de la cantidad de soluto disuelta en una masa *o* volumen dados de *solución*, *o bien*, de la cantidad de soluto disuelta en una masa o volumen dados de *solvente*.

Porcentaje en masa

La concentración de las soluciones puede expresarse en **porcentaje en masa** de soluto, que da la masa de soluto por 100 unidades de masa de solución. El gramo es la unidad común de masa.

$$\text{porcentaje de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de solución}} \times 100\%$$

$$\text{porcentaje} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de soluto} + \text{masa de solvente}} \times 100\%$$

Así, una solución de gluconato de calcio, $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$, al 10.0% en masa contiene 10.0 gramos de gluconato de calcio en 100.0 g de *solución*, lo cual puede describirse como 10.0 gramos de gluconato de calcio en 90.0 gramos de agua. La densidad de una solución al 10.0% de gluconato de calcio es de 1.07 g/mL, de modo que 100 mL de solución de gluconato de calcio al 10.0% tiene una masa de 107 gramos. Observe que 100 gramos de solución *no* necesariamente ocupan 100 mL. A menos que se especifique otra cosa, porcentaje significa que es porcentaje *en masa* y que el agua es el solvente.

© David K. Werk/Alamy

A veces se inyecta una solución al 10.0% de $Ca(C_6H_{11}O_7)_2$ en tratamientos de emergencia, por vía intravenosa, contra la mordedura de la araña viuda negra.

Ejemplo 3.14 Porcentaje de soluto

Calcule la masa de sulfato de níquel(II) (niqueloso), $NiSO_4$, que hay en 200 g de una solución de $NiSO_4$ al 6.00%.

Estrategia

La información porcentual nos indica que la solución contiene 6.00 g de $NiSO_4$ por 100 g de solución, y la información buscada es la masa de $NiSO_4$, en 200 g de solución. Se establece un factor unitario colocando 6.00 g de $NiSO_4$ sobre 100 g de solución. Si multiplicamos la masa de solución (200 g) por este factor unitario, obtenemos la masa de $NiSO_4$ en la solución.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g de NiSO}_4 = 200\ \text{g de soln} \times \frac{6.00\ \text{g de NiSO}_4}{100\ \text{g de soln}} = 12.0\ \text{g de NiSO}_4$$

Ejemplo 3.15 Masa de solución

Una solución de $NiSO_4$ al 6.00% contiene 40.0 g de $NiSO_4$. Calcule la masa de la solución.

Estrategia

Colocando 100 g de solución sobre 6.00 g de $NiSO_4$ obtenemos el factor unitario deseado.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g de soln} = 40.0\ \text{g de NiSO}_4 \times \frac{100\ \text{g de soln}}{6.00\ \text{g de NiSO}_4} = 667\ \text{g de soln}$$

ANALICE

La solución contiene sólo un porcentaje pequeño de $NiSO_4$, por lo que es razonable pensar que el total de la masa de la solución debe ser mucho mayor que la masa de $NiSO_4$.

Ejemplo 3.16 Masa de soluto

Calcule la masa de $NiSO_4$ que hay en 200 mL de solución al 6.00% de $NiSO_4$. La densidad de la solución es de 1.06 g/mL a 25 °C.

Estrategia

El volumen de una solución multiplicado por su densidad da la masa de solución (consulte la sección 1.12). Entonces, la masa de solución se multiplica por la fracción en masa del $NiSO_4$ (6.00 g de $NiSO_4$/100. G de soln) para obtener la masa de $NiSO_4$ que hay en 200 mL de solución.

Respuesta

$$\underline{?}\text{ g de NiSO}_4 = \underbrace{200\text{ mL de soln} \times \frac{1.06\text{ g de soln}}{1.00\text{ mL de soln}}}_{212\text{ g de soln}} \times \frac{6.00\text{ g de NiSO}_4}{100\text{ g de soln}} = \boxed{12.7\text{ g de NiSO}_4}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 58.

$NiSO_4$ sólido y solución de $NiSO_4$ al 6% en agua (ejemplos 3.14, 3.15 y 3.16).

ANALICE

Escriba unidades "g de *qué*" o "mL de *qué*" para ayudarlo a generar los factores unitarios correctos. La solución tiene sólo un pequeño porcentaje de $Fe(NO_3)_3$, por lo que es razonable pensar que la masa requerida de solución es considerablemente mayor que la masa de $Fe(NO_3)_3$ que contiene. La densidad (1.16 g/mL) nos indica que cada mL de solución tiene una masa mayor que 1 g, por lo que los mL de solución requeridos son numéricamente menores que su masa en g.

Ejemplo 3.17 Porcentaje de soluto y densidad

¿En qué volumen de una solución de nitrato de hierro(III) (férrico) al 15.0% hay 30.0 g de $Fe(NO_3)_3$? La densidad de la solución es de 1.16 g/mL a 25 °C.

Estrategia

Dos factores unitarios relacionan la masa de $Fe(NO_3)_3$ y la masa de solución: 15.0 g de $Fe(NO_3)_3$/100 g y 100 g/15.0 g de $Fe(NO_3)_3$. Con el segundo factor se convierten gramos de $Fe(NO_3)_3$ a gramos de solución.

Respuesta

$$\underline{?}\text{ mL de soln} = \underbrace{30.0\text{ g de Fe(NO}_3)_3 \times \frac{100\text{ g de soln}}{15.0\text{ g de Fe(NO}_3)_3}}_{200\text{ g de soln}} \times \frac{1.00\text{ mL de soln}}{1.16\text{ g de soln}} = \boxed{172\text{ mL}}$$

Advierta que la respuesta no es 200 mL, sino un volumen mucho menor debido a que la masa de 1.00 mL de solución es de 1.16 g. Sin embargo, la masa de 172 mL de la solución es de 200 g.

Ahora debe resolver el ejercicio 60.

Molaridad

La molaridad (M), o concentración molar, es una unidad común para expresar la concentración de las soluciones. La **molaridad** se define como las moles de soluto por litro de solución:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

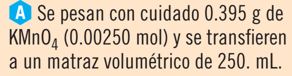
Para preparar un litro de solución uno molar se coloca una mol de soluto en un matraz volumétrico de un litro, se agrega solvente suficiente hasta disolver el soluto y entonces se agrega solvente hasta que el volumen de la solución sea exactamente de un litro. Una solución 0.100 M contiene 0.100 mol de soluto por litro de solución, y una solución 0.0100 M contiene 0.0100 mol de soluto por litro de solución (figura 3.2).

El agua es el solvente *más común* en todas las soluciones que encontramos y, a menos que se indique otra cosa, debemos suponer que el agua es el solvente. Cuando el solvente es diferente del agua, lo señalaremos de manera explícita.

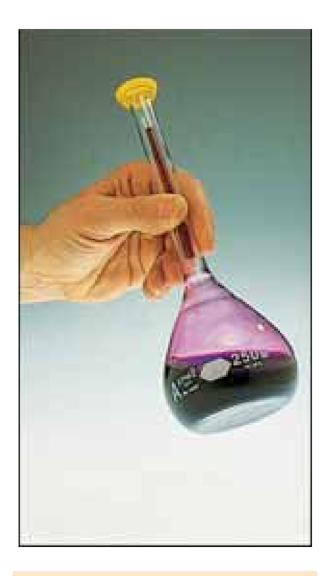
ANALICE

Los estudiantes suelen cometer el error de suponer que una solución uno molar tiene una mol de soluto en un litro de solvente. Éste no es el caso; un litro de solvente más una mol de soluto suelen tener un volumen total de más de un litro.

© Charles D. Winters



A Se pesan con cuidado 0.395 g de $KMnO_4$ (0.00250 mol) y se transfieren a un matraz volumétrico de 250. mL.



B El $KMnO_4$ se disuelve en agua.

C Se agrega H_2O destilada al matraz volumétrico hasta que el volumen de solución sea de 250 mL. Entonces se tapa el matraz y su contenido se mezcla perfectamente hasta obtener una solución homogénea.

Figura 3.2 Preparación de una solución de KMnO4 0.0100 *M*, permanganato de potasio. Una muestra de 250 mL de solución de KMnO4 0.0100 *M* contiene 0.395 g de KMnO4 (1 mol = 158 g).

Ejemplo 3.18 Molaridad

Calcule la molaridad (*M*) de una solución que contiene 3.65 g de HCL en 2.00 L de solución.

Estrategia

Tenemos los gramos de HCl en 2.00 L de solución. Aplicamos la definición de molaridad y recordamos convertir gramos de HCl a moles de HCl.

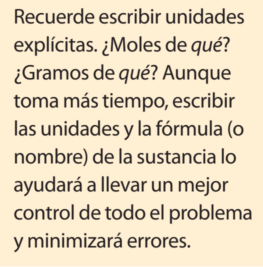
Respuesta

▶ Colocamos 3.65 g de HCl sobre 2.00 L de solución y luego convertimos g de HCl en moles de HCl.

$$\frac{\underline{?}\text{ mol de HCl}}{\text{L de soln}} = \frac{3.65\text{ g de HCl}}{2.00\text{ L de soln}} \times \frac{1\text{ mol de HCl}}{36.5\text{ g de HCl}} = 0.0500\text{ mol de HCl/L de soln}$$

La concentración de la solución de HCl es 0.0500 molar y se le llama ácido clorhídrico 0.0500 *M*. Un litro de solución contiene 0.0500 mol de HCl.

Ahora debe resolver el ejercicio 62.



ANALICE

Recuerde escribir unidades explícitas. ¿Moles de *qué*? ¿Gramos de *qué*? Aunque toma más tiempo, escribir las unidades y la fórmula (o nombre) de la sustancia lo ayudará a llevar un mejor control de todo el problema y minimizará errores.

Ejemplo 3.19 Masa de soluto

Calcule la masa de $Ba(OH)_2$ que se necesita para preparar 2.50 L de solución de hidróxido de bario 0.0600 *M*.

Estrategia

El volumen de solución 2.50 L se multiplica por la concentración, 0.0600 mol de $Ba(OH)_2$/L para obtener moles de $Ba(OH)_2$. Entonces multiplicamos moles de $Ba(OH)_2$ por la masa de una mol de $Ba(OH)_2$, 171.3 g de $Ba(OH)_2$/mol de $Ba(OH)_2$, para obtener la masa de $Ba(OH)_2$ en la solución.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{g de Ba(OH)}_2 = 2.50\ \text{L de soln} \times \frac{0.0600\ \text{mol de Ba(OH)}_2}{1\ \text{L de soln}} \times \frac{171.3\ \text{g de Ba(OH)}_2}{1\ \text{mol de Ba(OH)}_2}$$

$$= 25.7\ \text{g de Ba(OH)}_2$$

Ahora debe resolver el ejercicio 64.

Las soluciones de ácidos y bases que se venden comercialmente son demasiado concentradas para utilizarlas en un laboratorio, por lo que generalmente diluimos estas soluciones antes de usarlas. Antes de diluirlas, debemos conocer la concentración molar de la solución madre, la cual puede calcularse a partir de los datos de densidad relativa y de porcentaje que vienen impresos en la etiqueta del recipiente.

Ejemplo 3.20 Molaridad

Una muestra de ácido sulfúrico comercial contiene el 96.4% de H_2SO_4 en masa y su densidad relativa es de 1.84. Calcule la molaridad de esta solución de ácido sulfúrico.

Estrategia

La densidad de una solución, gramos/mililitro, es numéricamente igual a su densidad relativa, de modo que la densidad de la solución es de 1.84 g/mL. La solución contiene el 96.4% de H_2SO_4 en masa; por lo tanto, 100 g de solución contienen 96.4 g de H_2SO_4 puro. A partir de esta información, podemos obtener la molaridad de la solución; primero calculamos la masa de 1 L de solución.

Respuesta

$$\frac{\underline{?}\ \text{g de soln}}{\text{L de soln}} = \frac{1.84\ \text{g de soln}}{\text{mL de soln}} \times \frac{1000\ \text{mL de soln}}{\text{L de soln}} = 1.84 \times 10^3\ \text{g de soln/L de soln}$$

La solución contiene el 96.4% H_2SO_4 en masa; por lo tanto, la masa de H_2SO_4 que hay en 1 L es

$$\frac{\underline{?}\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}} = \frac{1.84 \times 10^3\ \text{g de soln}}{\text{L de soln}} \times \frac{96.4\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g de soln}} = \frac{1.77 \times 10^3\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}}$$

La molaridad es los moles de H_2SO_4 por litro de solución.

$$\frac{\underline{?}\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}} = \frac{1.77 \times 10^3\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}} \times \frac{1\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4}{98.1\ \text{g de H}_2\text{SO}_4} = \frac{18.0\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}}$$

En consecuencia, la solución es H_2SO_4 18.0 M. Este problema también puede resolverse utilizando tres factores unitarios en un paso.

$$\frac{\underline{?}\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4}{\text{L de soln}} = \frac{1.84\ \text{g de soln}}{\text{mL de soln}} \times \frac{1000\ \text{mL de soln}}{\text{L de soln}} \times \frac{96.4\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g de soln}}$$

$$\times \frac{1\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4}{98.1\ \text{g de H}_2\text{SO}_4} = 18.1\ \text{mol de H}_2\text{SO}_4\text{/L de soln} = \text{H}_2\text{SO}_4\ 18.1\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 70.

Análisis

Ensayo (H_2SO_4) m/m Mín. 95.0%--Máx. 98.0%

Límites máximos de impurezas

Apariencia........Pasa la prueba A.C.S
Color (APHA).....................10 Máx.
Residuo por ignición..............4 ppm
Cloruros (Cl).....................0.2 ppm
Nitratos (NO_3)..................0.5 ppm
Amonio (NH_4)......................1 ppm
Sustancias reductoras $KMnO_4$ (límite aprox. 2 ppm como SO_2).....Pasa la prueba A.C.S.
Arsénico (As).................0.004 ppm
Metales pesados (como Pb)....0.8 ppm
Hierro (Fe)........................0.2 ppm
Mercurio (Hg)........................5 ppb
Densidad relativa.................~1.84
Normalidad............................~36

Adecuado para determinaciones de mercurio

Etiqueta donde se muestra el análisis de ácido sulfúrico.

Aplicar con cuidado los factores unitarios le será útil para resolver este problema.

► La pequeña diferencia entre estas dos respuestas se debe al redondeo.

Sugerencia para resolver problemas Escribir unidades completas

Un error común es escribir unidades incompletas, lo cual les resta validez; es decir, escribir la densidad del ejemplo 3.20 como $\frac{1.84\ \text{g}}{\text{mL}}$ no nos sirve para configurar las conversiones que se necesitan, por lo cual es mucho mejor escribir $\frac{1.84\ \text{g de soln}}{\text{mL de soln}}$, $\frac{1000\ \text{mL de soln}}{\text{L de soln}}$, $\frac{96.4\ \text{g de H}_2\text{SO}_4}{100\ \text{g de soln}}$, y así sucesivamente. En el ejemplo 3.20 escribimos unidades completas para guiarnos en la resolución de todo el problema.

3.7 Dilución de las soluciones

Recuerde que la definición de molaridad es moles de soluto entre volumen de solución en litros:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$

► Una lata de jugo de naranja congelado contiene cierta masa (o moles) de vitamina C. Una vez que se descongela, el contenido de la lata se diluye con agua y con esto cambia la cantidad de vitamina C en la cantidad total de solución que resulta. Sin embargo, la concentración, o cantidad en cierto volumen, será menor en la solución final.

Nunca utilice esta ecuación para relacionar dos sustancias distintas en una reacción química, ya que ésta sólo se aplica a cálculos de dilución.

► Podríamos usar cualquier unidad de volumen porque estamos utilizando la misma unidad en ambos miembros de la ecuación. Esta relación también se aplica cuando cambia la concentración por evaporación de parte del solvente.

Si multiplicamos ambos miembros de la ecuación por el volumen, obtenemos

$$\text{volumen (en L)} \times \text{molaridad} = \text{moles de soluto}$$

La multiplicación del volumen de solución, en litros, por su concentración molar da la cantidad de soluto en la solución.

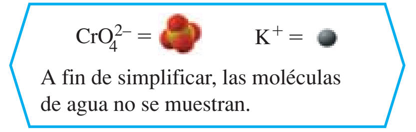
Cuando diluimos una solución mezclándola con más solvente, la cantidad de soluto presente no cambia; no obstante, el volumen y la concentración de dicha solución *sí* cambian. La molaridad disminuye porque las mismas moles de soluto se dividen entre más litros de solución. Si utilizamos el subíndice 1 para representar la solución concentrada original y el subíndice 2 para representar la solución diluida, obtenemos

$$\text{volumen}_1 \times \text{molaridad}_1 = \text{moles de soluto} = \text{volumen}_2 \times \text{molaridad}_2$$

o

$$V_1M_1 = V_2M_2 \qquad \text{(sólo en diluciones)}$$

Esta expresión sirve para calcular cualquiera de las cuatro cantidades cuando se conocen las otras tres (figura 3.3). Es frecuente que en el laboratorio necesitemos preparar cierto volumen de solución diluida de molaridad dada, lo cual es posible si conocemos la concentración de la solución disponible. Así, podremos calcular la cantidad de solución inicial que debemos usar para preparar la solución diluida.



A Un matraz volumétrico de 100 mL se llena hasta la línea de aforo con solución de cromato de potasio, K_2CrO_4, 0.100 *M*.

B La solución de K_2CrO_4 0.100 *M* se transfiere a un matraz volumétrico de 1.00 L. El matraz de 100 mL se lava varias veces con cantidades pequeñas de agua destilada, la cual también se transfiere al matraz más grande.

C Se añade agua destilada al matraz de 1.00 L hasta que el nivel del líquido coincida con la línea de calibración. Se tapa el matraz y se agita su contenido hasta lograr la uniformidad.

Figura 3.3 Dilución de una solución. La concentración de la nueva solución es K_2CrO_4 0.0100 *M* (100 mL de solución de K_2CrO_4 0.100 *M* se diluyeron a 1000 mL). Tanto los 100 mL de la solución original como los 1000 mL de la solución final tienen la cantidad de K_2CrO_4 disuelta en los 100 mL originales de K_2CrO_4 0.100 *M*.

¡Precaución!
En la dilución de soluciones concentradas, en especial de ácidos y bases fuertes, suele liberarse gran cantidad de calor. En esta operación se pueden vaporizar gotas de agua en el momento en que la solución concentrada entra en contacto con el agua y puede causar salpicaduras peligrosas. Como medida de precaución, *las soluciones concentradas de ácidos o bases deben verterse con lentitud en agua*, permitiendo que la mayor cantidad de agua absorba el calor. Sin embargo, los cálculos suelen ser más fáciles de visualizar cuando se asume que se añade agua a la solución concentrada.

© Charles D. Winters

Cuando se vierte H_2SO_4 concentrado en un volumen igual de agua, se libera mucho calor, suficiente para elevar la temperatura de la solución resultante hasta 100 °C.

Ejemplo 3.21 Dilución

¿Cuántos mililitros de H_2SO_4 18.0 M se requieren para preparar 1.00 L de solución de H_2SO_4 0.900 M?

Estrategia

Se tienen los datos del volumen (1.00 L) y de la molaridad (0.900 M) de la solución diluida final y de la molaridad (18.0 M) de la solución concentrada original. Podemos usar la relación $V_1M_1 = V_2M_2$ y asignar el subíndice 1 a la solución inicial de ácido y el subíndice 2 a la solución final. Despejamos

$$V_1M_1 = V_2M_2 \quad \text{para} \quad V_1$$

Respuesta

$$V_1 = \frac{V_2M_2}{M_1} = \frac{1.00\text{ L} \times 0.900\ M}{18.0\ M} = 0.0500\text{ L} = \boxed{50.0\text{ mL}}$$

La solución diluida contiene 1.00 L × 0.900 M = 0.900 mol de H_2SO_4; por lo tanto, también debe haber 0.900 mol de H_2SO_4 en el volumen de la solución concentrada original; desde luego, 0.0500 L × 18.0 M = 0.900 mol de H_2SO_4.

Ahora debe resolver los ejercicios 72 y 74.

3.8 Uso de las soluciones en las reacciones químicas

Si estamos planeando llevar a cabo una reacción en una solución, debemos calcular la cantidad de solución que necesitamos. Si conocemos la molaridad de una solución, podemos calcular la cantidad de soluto que contiene un volumen dado de esa solución. Este procedimiento se muestra en el ejemplo 3.22.

Ejemplo 3.22 Cantidad de soluto

Calcule *a*) las moles de H_2SO_4 y *b*) los gramos de H_2SO_4 que hay en 500 mL de solución de H_2SO_4 0.324 M.

Estrategia

Puesto que hay dos cálculos paralelos en este ejemplo, estableceremos la estrategia de cada uno justo antes de efectuar el cálculo.

Respuesta

***a*)** El volumen de solución en litros multiplicado por su molaridad da las moles de soluto, H_2SO_4 en este caso.

$$\underline{?}\text{ mol de }H_2SO_4 = 0.500\text{ L de soln} \times \overbrace{\frac{0.324\text{ mol de }H_2SO_4}{\text{L de soln}}}^{\text{molaridad}} = \boxed{0.162\text{ mol de }H_2SO_4}$$

***b*)** Para calcular la masa de H_2SO_4 en la solución, podemos utilizar el resultado del inciso *a*).

$$\underline{?}\text{ g de }H_2SO_4 = 0.162\text{ mol de }H_2SO_4 \times \overbrace{\frac{98.1\text{ g de }H_2SO_4}{1\text{ mol de }H_2SO_4}}^{\text{proporción a partir del peso formular}} = \boxed{15.9\text{ g de }H_2SO_4}$$

▶ 500.0 mL se expresan más convenientemente en este problema como 0.500 L. Por ahora, debe ser capaz de convertir mL a L (y la operación inversa) sin escribir la conversión.

▶ 1 mol de H_2SO_4 son 98.1 g.

▶ La molaridad puede usarse como factor unitario, esto es, $\frac{\text{mol de soluto}}{\text{L de soln}}$.

NALICE

Tenemos menos de un litro de solución y la molaridad nos indica que hay menos de una mol en cada litro de solución. Por lo tanto, es razonable pensar que el número de moles de H_2SO_4 presentes es menor que uno, por lo que en el inciso *b*) la masa de H_2SO_4 presente es menor que el peso formular (98.1 g/mol).

▶ Las soluciones acuosas (aquellas que se hacen en agua) se indican por (ac).

La masa de H_2SO_4 en la solución puede calcularse sin incluir en forma explícita moles de H_2SO_4.

$$\underline{?}\text{ g de } H_2SO_4 = 0.500 \text{ L de soln} \times \frac{0.324 \text{ mol de } H_2SO_4}{\text{L de soln}} \times \frac{98.1 \text{ g de } H_2SO_4}{1 \text{ mol de } H_2SO_4} = \boxed{15.9 \text{ g de } H_2SO_4}$$

Una de las aplicaciones más importantes de la molaridad es relacionar el volumen de solución de concentración conocida con la masa del otro reactivo.

Ejemplo 3.23 Estequiometría en solución

Calcule el volumen en litros y mililitros de una solución de ácido sulfúrico 0.324 *M* que se necesitan para reaccionar en su totalidad con 2.792 g de Na_2CO_3 según la ecuación

$$H_2SO_4(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow Na_2SO_4(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Estrategia

La ecuación balanceada nos indica que 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 1 mol de Na_2CO_3 y podemos escribir

$$\underset{1\text{ mol}}{H_2SO_4} + \underset{\substack{1\text{ mol}\\106.0\text{ g}}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Na_2SO_4} + \underset{1\text{ mol}}{CO_2} + \underset{1\text{ mol}}{H_2O}$$

Convertimos 1) gramos de Na_2CO_3 a moles de Na_2CO_3, 2) moles de Na_2CO_3 a moles de H_2SO_4 y 3) moles de H_2SO_4 a litros de solución de H_2SO_4.

$$\text{g de } Na_2CO_3 \longrightarrow \text{mol de } Na_2CO_3 \longrightarrow \text{mol de } H_2SO_4 \longrightarrow \text{L de soln de } H_2SO_4$$

Respuesta

$$\underline{?}\text{ L de } H_2SO_4 = \frac{2.792 \text{ g}}{\text{de } Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } Na_2CO_3}{106.0 \text{ g de } Na_2CO_3} \times \overbrace{\frac{1 \text{ mol de } H_2SO_4}{1 \text{ mol de } Na_2CO_3}}^{\text{proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada}} \times \overbrace{\frac{1 \text{ L de soln de } H_2SO_4}{0.324 \text{ mol de } H_2SO_4}}^{\text{molaridad}}$$

$$= \boxed{0.0813 \text{ L de soln de } H_2SO_4} \quad \text{o} \quad \boxed{81.3 \text{ mL de soln de } H_2SO_4}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 78.

© Charles D. Winters

▶ Cuando la reacción del ejemplo 3.23 se completa, el indicador anaranjado de metilo cambia de amarillo, su color en solución básica, a anaranjado, su color en solución ácida.

Con frecuencia debemos calcular el volumen de una solución de molaridad conocida que se necesita para reaccionar con cierto volumen especificado de otra solución. Siempre debemos examinar la ecuación química balanceada de la reacción para determinar la *proporción de reacción*, esto es, los números relativos de moles de reactivos.

Ejemplo 3.24 Volumen necesario de solución

Encuentre el volumen en litros de solución de NaOH 0.505 *M* que se necesita para reaccionar con 40.0 mL de solución de H_2SO_4 0.505 *M* según la reacción

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Estrategia

Resolveremos este ejemplo en varios pasos, estableciendo la estrategia de razonamiento justo antes de cada paso del cálculo. Después, se resolverá el problema en un solo paso.

Respuesta

La ecuación balanceada nos indica que la proporción molar es de 1 mol de H_2SO_4 a 2 moles de NaOH.

$$\underset{1\text{ mol}}{H_2SO_4} + \underset{2\text{ mol}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Na_2SO_4} + \underset{2\text{ mol}}{2H_2O}$$

A partir del volumen y molaridad de la solución de H_2SO_4, calculamos las moles de H_2SO_4.

$$\underline{?}\text{ mol de }H_2SO_4 = 0.0400\text{ L de soln de }H_2SO_4 \times \overbrace{\frac{0.505\text{ mol de }H_2SO_4}{\text{L de soln}}}^{\text{molaridad}} = \begin{matrix}0.0202\text{ mol}\\ \text{de }H_2SO_4\end{matrix}$$

El número de moles de H_2SO_4 están relacionadas con el número de moles de NaOH mediante la proporción de reacción 1 mol de $H_2SO_4$4/2 mol de NaOH:

$$\underline{?}\text{ mol de NaOH} = 0.0202\text{ mol de }H_2SO_4 \times \overbrace{\frac{2\text{ mol de NaOH}}{1\text{ mol de }H_2SO_4}}^{\text{proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada}} = 0.0404\text{ mol de NaOH}$$

Ahora podemos calcular el volumen de solución de NaOH 0.505 *M* que contiene 0.0404 mol de NaOH:

$$\begin{matrix}\underline{?}\text{ L de soln}\\ \text{de NaOH}\end{matrix} = 0.0404\text{ mol de NaOH} \times \overbrace{\frac{1.00\text{ L de soln de NaOH}}{0.505\text{ mol de NaOH}}}^{(\text{molaridad})^{-1}} = \begin{matrix}0.0800\text{ L de}\\ \text{soln de NaOH}\end{matrix}$$

que por lo general mencionamos como 80.0 mL de solución de NaOH.

Hemos resuelto el problema paso por paso; ahora vamos a resolverlo en un solo paso.

L de soln de H_2SO_4 disponibles ⟶ mol de H_2SO_4 disponibles ⟶ mol de soln de NaOH necesarios ⟶ L de soln de NaOH necesarios

$$\underline{?}\text{ L de soln de NaOH} = 0.0400\text{ L de soln de }H_2SO_4 \times \frac{0.505\text{ mol de }H_2SO_4}{\text{L de soln de }H_2SO_4}$$

$$\times \overbrace{\frac{2\text{ mol de NaOH}}{1\text{ mol de }H_2SO_4}}^{\text{proporción de reacción a partir de la ecuación balanceada}} \times \frac{1.00\text{ L de soln de NaOH}}{0.505\text{ mol de NaOH}}$$

$$= 0.0800\text{ L de soln de NaOH o } 80.0\text{ mL de soln de NaOH}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 80.

ANALICE

Un error común es utilizar la ecuación de dilución $V_1M_1 = V_2M_2$ para resolver problemas donde intervienen reacciones. Aunque algunas veces ésta puede dar por resultado la respuesta correcta, esto no es más que una coincidencia; en el ejemplo 3.24 nos daría la respuesta incorrecta.

▶ El volumen de solución de H_2SO_4 se expresa como 0.0400 L, en lugar de 40.0 mL.

▶ De nuevo vemos que la molaridad es un factor unitario. En este caso,

$$\frac{1.00\text{ L de soln de NaOH}}{0.505\text{ mol de NaOH}}$$

TÉRMINOS CLAVE

Concentración Cantidad de soluto por unidad de volumen o masa de solvente o de solución.

Dilución Proceso mediante el cual se reduce la concentración de un soluto en solución, usualmente sólo por la adición de más solvente.

Ecuación química Descripción de una reacción química en la que las fórmulas de los reactivos se escriben a la izquierda y la de los productos, a la derecha de una flecha. Una ecuación química debe estar balanceada; esto es, a ambos lados de la flecha debe haber igual número de átomos de cada tipo.

Estequiometría Descripción de las relaciones cuantitativas entre elementos y compuestos cuando experimentan cambios químicos.

Estequiometría de reacción Descripción de la relación cuantitativa entre sustancias que participan en reacciones químicas.

Molaridad (*M*) Moles de soluto por litro de solución.

Porcentaje en masa El 100% multiplicado por la masa de soluto dividida entre la masa de solución que la contiene.

Productos Sustancias que se forman en una reacción química.

Proporción de reacción Cantidades relativas de reactivos y productos que intervienen en una reacción; puede ser proporción molar o de masas; se le llama también *proporción estequiométrica*.

Proporción estequiométrica Véase *Proporción de reacción*.

Reacción secuencial Proceso químico en el que se requieren varios pasos para convertir los materiales de partida a productos.

Reactivo limitante Sustancia que limita de manera estequiométrica la cantidad de producto(s) que puede(n) formarse en una reacción.

Reactivos Sustancias que se consumen en una reacción química.

Rendimiento porcentual El 100% multiplicado por el rendimiento real dividido entre el rendimiento teórico.

Rendimiento real Cantidad de un producto puro dado que realmente se obtiene en una reacción. Comparar con *rendimiento teórico*.

Rendimiento recuperado Véase *Rendimiento real*.

Rendimiento teórico Cantidad máxima de un producto especificado que podría obtenerse a partir de cantidades especificadas de reactivos, suponiendo que el reactivo limitante se consume por completo en una reacción única y recuperación total del producto. Comparar con *Rendimiento real*.

Solución Mezcla homogénea de dos o más sustancias.

Solución acuosa Solución en la que el solvente es agua.

Soluto Fase dispersa (disuelta) de una solución.

Solvente Medio de dispersión de una solución.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Ecuaciones químicas

1. En una ecuación química, ¿qué son los reactivos? ¿Qué información debe tener una ecuación química balanceada?
2. En una ecuación química balanceada debe haber el mismo número de átomos de cada elemento en ambos miembros de la ecuación. ¿Qué ley científica (natural) indica que debe haber igual número de átomos de cada elemento tanto en productos como reactivos?
3. *a*) Escriba una ecuación química balanceada de la reacción siguiente. El hidrógeno gaseoso reacciona con cloro gaseoso en forma explosiva en presencia de luz solar para dar cloruro de hidrógeno gaseoso.
   b) Utilice modelos de barras y esferas para ilustrar la ecuación química balanceada.
4. *a*) Escriba una ecuación química balanceada de la reacción siguiente. El hidrógeno gaseoso reacciona con oxígeno gaseoso en forma explosiva en presencia de una chispa para dar agua gaseosa.
   b)Utilice modelos de barras y esferas para ilustrar la ecuación química balanceada.
5. Exprese en palabras la relación entre el número de moléculas de reactivos y de productos de la ecuación de combustión de butano, C_4H_{10}.

$$2C_4H_{10} + 13O_2 \longrightarrow 8CO_2 + 10H_2O$$

Encendedor de gas butano

6. Exprese en palabras la información que se obtiene, a nivel molecular, de la ecuación siguiente.

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g)$$

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

7. Escriba la ecuación química para la producción de óxido de litio mediante la reacción de litio y oxígeno.

Balancee por inspección cada "ecuación" de los ejercicios 8 a 11.

8. *a*) $Na + O_2 \longrightarrow Na_2O$
b) $Mg_3N_2 + H_2O \longrightarrow NH_3 + Mg(OH)_2$
c) $LiCl + Pb(NO_3)_2 \longrightarrow PbCl_2 + LiNO_3$
d) $H_2O + KO_2 \longrightarrow KOH + O_2$
e) $H_2SO_4 + NH_3 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$

9. *a*) $Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$
b) $P_4 + O_2 \longrightarrow P_4O_{10}$
c) $Ca(HCO_3)_2 + Na_2CO_3 \longrightarrow CaCO_3 + NaHCO_3$
d) $NH_3 + O_2 \longrightarrow NO + H_2O$
e) $Rb + H_2O \longrightarrow RbOH + H_2$

10. *a*) $Fe_2O_3 + CO \longrightarrow Fe + CO_2$
b) $Rb + H_2O \longrightarrow RbOH + H_2$
c) $K + KNO_3 \longrightarrow K_2O + N_2$
d) $(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + H_2O + Cr_2O_3$
e) $Al + Cr_2O_3 \longrightarrow Al_2O_3 + Cr$

11. *a*) $Al + H_2SO_4 \longrightarrow Al_2(SO_4)_3 + H_2$
b) $C_5H_{10} + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$
c) $Li + N_2 \longrightarrow Li_3N$
d) $Ba(ClO_4)_2 \longrightarrow BaCl_2 + O_2$
e) $C_2H_6O + O_2 \longrightarrow CO_2 + H_2O$

Cálculos basados en ecuaciones químicas

En los ejercicios 12 a 15, *a*) escriba la ecuación química balanceada que representa a la reacción que se describe en palabras y, en seguida, efectúe los cálculos para responder los incisos *b*) y *c*).

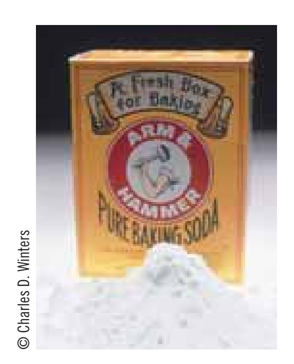
12. *a*) El nitrógeno, N_2, se combina con hidrógeno, H_2, para formar amoniaco, NH_3.
b) ¿Cuántas moléculas de hidrógeno se necesitan para reaccionar con 150 moléculas de nitrógeno?
c) ¿Cuántas moléculas de amoniaco se forman en el inciso *b*)?

13. *a*) El azufre, S_8, se combina con oxígeno a temperatura elevada para formar dióxido de azufre.
b) Si en esta reacción se consumen 160 moléculas de oxígeno, ¿cuántas moléculas de azufre reaccionan?
c) ¿Cuántas moléculas de dióxido de azufre se forman en el inciso *b*)?

14. *a*) La piedra caliza, $CaCO_3$, reacciona con ácido muriático, HCl, para formar cloruro de calcio, CaC_{l2}, dióxido de carbono y agua.
b) ¿Cuántas moles de HCl se requieren para disolver 2.6 moles de $CaCO_3$?
c) ¿Cuántas moles de agua se forman en la parte *b*)?

© Charles D. Winters
Caliza disolviéndose en HCl

15. *a*) Los materiales de aluminio para construcción tienen un recubrimiento duro, protector, transparente, de óxido de aluminio, Al_2O_3, que se forma al reaccionar con oxígeno del aire. El ácido sulfúrico, H_2SO_4, de la lluvia ácida disuelve este recubrimiento protector y forma sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, y agua.
b) ¿Cuántas moles de H_2SO_4 se necesitan para reaccionar con 2.6 moles de Al_2O_3?
c) ¿Cuántas moles de $Al_2(SO_4)_3$ se forman en el inciso *b*)?



© Charles D. Winters
Polvo para hornear

16. Calcule los gramos de polvo para hornear, $NaHCO_3$, que contienen 10.5 moles de carbono.

17. La caliza, el coral y las conchas marinas se componen casi por completo de carbonato de calcio y la prueba para identificar carbonatos es usar unas cuantas gotas de ácido clorhídrico. La ecuación sin balancear es

$$CaCO_3 + HCl \longrightarrow CaCl_2 + CO_2 + H_2O$$

a) Balancee la ecuación.
b) ¿Cuántos átomos hay en 0.150 moles de carbonato de calcio?
c) ¿Cuántas moléculas de dióxido de carbono se desprenden al reaccionar 0.150 mol de carbonato de calcio?

18. ¿Cuántas moles de oxígeno se pueden obtener por descomposición de 6.4 moles de reactivo en cada una de las reacciones siguientes?
a) $2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$
b) $2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2$
c) $2HgO \longrightarrow 2Hg + O_2$
d) $2NaNO_3 \longrightarrow 2NaNO_2 + O_2$
e) $KClO_4 \longrightarrow KCl + 2O_2$

19. En la formación de 6.5 moles de agua, ¿en qué reacción se consume más ácido nítrico?
a) $3Cu + 8HNO_3 \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$
b) $Al_2O_3 + 6HNO_3 \longrightarrow 2Al(NO_3)_3 + 3H_2O$
c) $4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$

20. Considere la reacción

$$NH_3 + O_2 \xrightarrow{\text{sin balancear}} NO + H_2O$$

Por cada 6.40 moles de NH_3, *a*) ¿cuántas moles de O_2 se necesitan?, *b*) ¿cuántas moles de NO se producen? y *c*) ¿cuántas moles de agua se forman?

21. Considere la reacción

$$2NO + Br_2 \longrightarrow 2NOBr$$

Por cada 6.25 moles de bromo que reaccionan, *a*) ¿cuántas moles de NO reaccionan? y *b*) ¿cuántas moles de NOBr se producen? *c*) Represente la ecuación balanceada con modelos de barras y esferas.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

22. Se hacen reaccionar 44.5 g de metano, CH_4, con un exceso de oxígeno, O_2, (para que la reacción sea lo más completa posible), para dar CO_2 y agua. Escriba la ecuación balanceada de la reacción. ¿Qué masa de oxígeno reacciona?

23. El óxido de hierro(III) (férrico), Fe_2O_3, resulta de la reacción del hierro con oxígeno del aire.
a) ¿Cuál es la ecuación balanceada de esta reacción?
b) ¿Cuántas moles de hierro reaccionan con 15.25 moles de oxígeno del aire?
c) ¿Qué masa de hierro se necesita para que reaccione con 15.25 moles de oxígeno?

24. Una muestra de óxido de hierro magnético, Fe_3O_4, reacciona por completo con hidrógeno por calentamiento al rojo vivo; el vapor de agua que se forma en la reacción

$$Fe_3O_4 + 4H_2 \xrightarrow{\text{calor}} 3Fe + 4H_2O$$

se condensa y se encuentra que pesa 27.15 g; calcule la masa de Fe_3O_4 que reaccionó.

25. ¿Qué masas de cloruro de cobalto(II), $CoCl_2$, y de fluoruro de hidrógeno se necesitan para preparar 5.25 moles de fluoruro de cobalto(II), CoF_2, según la siguiente reacción?

$$CoCl_2 + 2HF \longrightarrow CoF_2 + 2HCl$$

26. ▲ El yoduro de sodio, NaI, es la fuente de yodo que se emplea para obtener sal yodada. *a*) Escriba la ecuación química balanceada de la reacción de sodio con yodo. *b*) ¿Cuántos gramos de yoduro de sodio se forman cuando reaccionan 47.24 gramos de yodo?

27. ▲ Calcule la masa de calcio que reacciona con 1.8885 g de carbono para formar carburo de calcio, CaC_2.

28. Calcule la masa de propano, C_3H_8, que al reaccionar por combustión con oxígeno en exceso forma 7.25 moles de agua.

$$C_3H_8 + O_2 \xrightarrow{\text{sin balancear}} CO_2 + H_2O$$

29. ¿Qué masa de pentano, C_5H_{12}, produce 9.033×10^{22} moléculas de CO_2 cuando se quema con oxígeno en exceso?

Reactivo limitante

30. El monóxido de carbono reacciona con oxígeno para dar dióxido de carbono.

$$2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$$

Imagine que mezclamos 8 moléculas de CO y 6 moléculas de O_2 y se deja que reaccionen lo más completo posible.
a) Dibuje una representación molecular de la mezcla de reactivos.
b) Dibuje una representación molecular de la mezcla de productos, incluyendo a las moléculas de reactivo que no reaccionan.
c) ¿Cuántos gramos de CO_2 pueden prepararse a partir de 134.67 g de CO y 77.25 g de O_2?

31. ▲ El nitrato de plata y el cloruro de calcio reaccionan en solución según la ecuación

$$2AgNO_3 + CaCl_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2AgCl$$

Todas las sustancias que intervienen en esta reacción son solubles en agua, salvo el cloruro de plata, AgCl, que forma un sólido (precipitado) que se sedimenta en el fondo del vaso de precipitados. Suponga que mezclamos una solución que contiene 9.45 g de $AgNO_3$ y otra que contiene 6.30 g de $CaCl_2$. ¿Qué masa de AgCl se forma?

32. ▲ El "superfosfato", un fertilizante soluble en agua, suele expenderse también como "fosfato triple", el cual es una mezcla de $Ca(H_2PO_4)_2$ y $CaSO_4$ en base *molar* de 1:2. Éste se forma en la reacción

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \longrightarrow Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO$$

Si tratamos 200.0 g de $Ca_3(PO_4)_2$ con 133.5 g de H_2SO_4, ¿cuántos gramos de superfosfato pueden formarse?

33. La gasolina se obtiene del petróleo crudo: un recurso no renovable. El etanol se mezcla con gasolina para formar el combustible llamado gasohol. Calcule la masa de agua que se forma cuando se queman 100.0 g de etanol (C_2H_5OH) con 82.82 g de oxígeno.

34. El dicloruro de diazufre, S_2Cl_2, se utiliza para vulcanizar el hule. Puede fabricarse tratando azufre fundido con cloro gaseoso:

$$S_8(\ell) + 4Cl_2(g) \longrightarrow 4S_2Cl_2(\ell)$$

Si se comienza con una mezcla de 32.0 g de azufre y 71.0 g de Cl_2,
a) ¿cuál es el reactivo limitante?
b) ¿cuál es el rendimiento teórico de S_2Cl_2?
c) ¿qué masa del reactivo en exceso permanece cuando se ha completado la reacción?

35. El carburo de silicio, un abrasivo, se fabrica por reacción de dióxido de silicio con grafito.

$$SiO_2 + C \xrightarrow{\text{calor}} SiC + CO \quad (\text{¿Está balanceada?})$$

Si mezclamos 300.0 g de SiO_2 con 203 g de C y los dejamos reaccionar lo suficiente, ¿qué reactivo queda sin reaccionar? ¿Cuánto queda de este reactivo?

36. ¿Cuál es la máxima cantidad de $Ca_3(PO_4)_2$ que puede prepararse a partir de 12.9 g de $Ca(OH)_2$ y 18.37 g de H_3PO_4?

$$3Ca(OH)_2 + 2H_3PO_4 \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

37. El cloruro de aluminio, Al_2Cl_6, es un reactivo económico que se utiliza en muchos procesos industriales. Se prepara tratando con cloro desechos de aluminio de acuerdo con la ecuación balanceada

$$2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow Al_2Cl_6(s)$$

a) ¿Cuál reactivo está limitando la reacción si se mezclan 2.70 g de Al y 4.05 g de Cl_2?
b) ¿Qué masa de Al_2Cl_6 puede producirse?
c) ¿Qué masa del exceso del reactivo quedará cuando la reacción se complete?

38. La ecuación siguiente representa la reacción entre nitrato de plata y cloruro de bario en solución acuosa.

$$2AgNO_3(ac) + BaCl_2(ac) \longrightarrow 2AgCl(s) + Ba(NO_3)_2(ac)$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Según esta ecuación, si una solución que contiene 62.4 g de $AgNO_3$ se mezcla con una solución que contiene 53.1 g de $BaCl_2$, *a*) ¿cuál es el reactivo limitante? *b*) ¿Cuántos gramos de qué reactivo quedan sin reaccionar? *c*) ¿Cuántos gramos de AgCl se formarán?

39. La reacción siguiente tiene lugar a gran temperatura.

$$Cr_2O_3(s) + 2Al(\ell) \longrightarrow 2Cr(\ell) + Al_2O_3(\ell)$$

Si se mezclan 42.7 g de Cr_2O_3 con 9.8 g de Al y se hacen reaccionar hasta que uno de los reactivos se termina, *a*) ¿qué reactivo queda sin reaccionar? *b*) ¿Cuánto queda de éste? *c*) ¿Cuántos gramos de cromo se formarán?

Rendimiento porcentual a partir de reacciones químicas

40. El rendimiento porcentual de la reacción

$$PCl_3 + Cl_2 \longrightarrow PCl_5$$

es del 76.5%. ¿Qué masa de PCl_5 se obtendrá de la reacción de 92.5 g de PCl_3 con cloro en exceso?

41. El rendimiento porcentual de la reacción siguiente, que tiene lugar en solución de tetracloruro de carbono, es del 66.0%.

$$Br_2 + Cl_2 \longrightarrow 2BrCl$$

a) ¿Qué masa de BrCl se forma por reacción de 0.0350 mol de Br_2 con 0.0350 mol de Cl_2?
b) ¿Cuánto Br_2 queda sin reaccionar?

42. Cuando el clorato de potasio, $KClO_3$, se somete a calentamiento, se funde y se descompone dando cloruro de potasio y oxígeno diatómico.
a) ¿Cuál es el rendimiento teórico de O_2 a partir de 5.79 g de $KClO_3$?
b) Si se obtienen 1.05 g de O_2, ¿cuál es el rendimiento porcentual?

43. El rendimiento porcentual de la reacción siguiente es consistentemente del 92%.

$$CH_4(g) + 4S(g) \longrightarrow CS_2(g) + 2H_2S(g)$$

¿Cuántos gramos de azufre se necesitarían para obtener 80.0 g de CS_2?

44. El nitrato de plata sólido experimenta descomposición térmica para formar plata metálica, dióxido de nitrógeno y oxígeno. Escriba la ecuación química de esta reacción. De la descomposición de 1.099 g de $AgNO_3$ se obtiene una muestra de 0.665 g de plata metálica. Calcule el rendimiento porcentual de la reacción.

45. En la reacción de estaño con cloro se forma cloruro de estaño(IV) (estánnico) con el 81.1% de rendimiento. ¿Cuánto estaño se necesita para producir un kilogramo de cloruro de estaño(IV)?

46. Calcule el rendimiento porcentual si se recuperan 108 mg de SO_2 por combustión de 85.9 mg de disulfuro de carbono según la reacción:

$$CS_2 + 3O_2 \longrightarrow CO_2 + 2SO_2?$$

47. A partir de una muestra de 45.0 g de una mena de hierro que contiene Fe_3O_4 se obtuvieron 1.56 g de Fe según la reacción:

$$Fe_3O_4 + 2C \longrightarrow 3Fe + 2CO_2$$

¿Cuál es el porcentaje de Fe_3O_4 en la mena?

48. La reacción de aluminio en polvo muy fino y óxido de hierro(III), Fe_2O_3, recibe el nombre de reacción de la termita. En esta reacción se genera una cantidad enorme de calor, la cual permite soldar rieles de ferrocarril. La reacción de 500.0 g de aluminio con 500.0 g de óxido de hierro(III) produce 166.5 g de hierro. *a*) Calcule la masa de hierro que se forma en esta reacción. *b*) ¿Cuál es el rendimiento porcentual de hierro?

$$Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3 + \text{calor}$$

© Charles D. Winters

Reacción de la termita

49. La cal apagada, $Ca(OH)_2$, puede usarse para neutralizar salpicaduras de ácido. Una muestra de 5.57 g de $Ca(OH)_2$ reacciona con un exceso de ácido clorhídrico; se recuperan 7.41 g de cloruro de calcio. ¿Cuál es el rendimiento porcentual de este experimento?

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \longrightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

Reacciones secuenciales

50. Considere el proceso de dos etapas que aparecen a continuación para la formación de ácido teluroso, descrito por las ecuaciones siguientes:

$$TeO_2 + 2OH^- \longrightarrow TeO_3^{2-} + H_2O$$
$$TeO_3^{2-} + 2H^+ \longrightarrow H_2TeO_3$$

¿Qué masa de H_2TeO_3 se forma a partir de 74.2 g de TeO_2, suponiendo rendimiento del 100%?

51. Considere la formación de cianógeno, C_2N_2, y su descomposición subsecuente en agua dada por las ecuaciones siguientes

$$2Cu^{2+} + 6CN^- \longrightarrow 2[Cu(CN)_2]^- + C_2N_2$$
$$C_2N_2 + H_2O \longrightarrow HCN + HOCN$$

Calcule la cantidad de ácido cianhídrico, HCN, que puede formarse a partir de 85.77 g de KCN, suponiendo un rendimiento del 100%.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

52. ¿Qué masa de clorato de potasio se necesita para obtener la cantidad adecuada de oxígeno que se requiere para quemar 78.88 g de metano, CH_4?

$$2KClO_3 \longrightarrow 2KCl + 3O_2$$

$$CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$$

53. El hidrógeno, que se obtiene por descomposición electrolítica de agua, se combina con cloro para dar 444.2 g de cloruro de hidrógeno. Calcule la masa de agua que se descompuso.

$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$$

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

54. El nitrato de amonio, conocido por su uso agrícola, puede obtenerse a partir de amoniaco mediante la secuencia siguiente de reacciones:

$$NH_3(g) + O_2(g) \longrightarrow NO(g) + H_2O(g)$$

$$NO(g) + O_2(g) \longrightarrow NO_2(g)$$

$$NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow HNO_3(ac) + NO(g)$$

$$HNO_3(ac) + NH_3(g) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$$

a) Balancee cada ecuación.
b) ¿Cuántas moles de átomos de nitrógeno se requieren por cada mol de nitrato de amonio (NH_4NO_3)?
c) ¿Cuánto amoniaco se necesita para preparar 200.0 gramos de nitrato de amonio (NH_4NO_3)?

55. El sulfato de calcio es el componente principal del yeso y rocas sedimentarias. Los desperdicios de sulfato de calcio pueden convertirse en cal viva, CaO, por reacción con carbono a temperatura elevada. Las dos reacciones siguientes representan la secuencia de reacciones que pueden ocurrir:

$$CaSO_4(s) + 4C(s) \longrightarrow CaS(\ell) + 4CO(g)$$

$$CaS(\ell) + 3CaSO_4(s) \longrightarrow 4CaO(s) + 4SO_2(g)$$

¿Qué masa de dióxido de azufre (en gramos) puede obtenerse a partir de 1.500 kg de sulfato de calcio?

56. ▲ La mena más importante del zinc es el sulfuro, ZnS. La mena se concentra por flotación y luego se calienta en aire (tostación), con lo cual el ZnS se convierte a ZnO.

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

A continuación, el ZnO se trata con H_2SO_4 diluido

$$ZnO + H_2SO_4 \longrightarrow ZnSO_4 + H_2O$$

para formar una solución acuosa de zinc: $ZnSO_4$. Para obtener el metal se hace pasar una corriente eléctrica a través de esta solución.

$$2ZnSO_4 + 2H_2O \longrightarrow 2Zn + 2H_2SO_4 + O_2$$

Calcule la masa de Zn que se obtiene a partir de una mena que contiene 454 kg de ZnS. Suponga que en el proceso de flotación la eficiencia es del 89.6%, en la etapa de electrólisis es del 92.2% y en las demás etapas es del 100%.

Concentración de soluciones: porcentaje en masa

57. *a*) ¿Cuántas moles de soluto hay en 500. g de una solución acuosa de $K_2Cr_2O_7$ al 15.00%?
b) ¿Cuántos gramos de soluto hay en la solución del inciso *a*)?
c) ¿Cuántos gramos de agua (solvente) hay en la solución del inciso *a*)?

58. La densidad de una solución de sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$, al 18.0% es de 1.10 g/mL. ¿Qué masa de $(NH_4)_2SO_4$ se necesita para preparar 750.0 mL de esta solución?

59. La densidad de una solución de cloruro de amonio, NH_4Cl, al 18.0% es de 1.05 g/mL. ¿Qué masa de NH_4Cl hay en 450. mL de esta solución?

60. ¿Qué volumen de la solución de $(NH_4)_2SO_4$ descrita en el ejercicio 58 contiene 125 g de $(NH_4)_2SO_4$?

61. ▲ En una reacción se necesitan 65.6 g de NH_4Cl. ¿Qué volumen de la solución descrita en el ejercicio 59 necesita si quiere agregar un exceso del 25.0% de NH_4Cl?

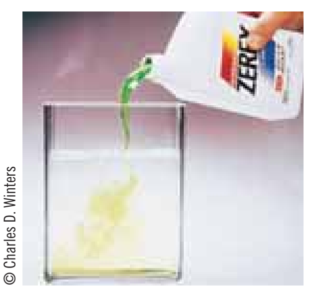
Concentración de soluciones: molaridad

62. ¿Cuál es la molaridad de una solución que se prepara por solución de 355 g de fosfato de sodio, Na_3PO_4, en agua y diluyendo a 2.50 L de solución?

63. ¿Cuál es la molaridad de una solución que se prepara disolviendo 4.49 g de cloruro de sodio en agua y diluyendo a 40.0 mL de solución?

64. ¿Qué volumen de NaOH 0.123 *M*, en mililitros, contiene 25.0 g de NaOH?

65. *a*) El etilén glicol $C_2H_6O_2$ (anticongelante), se mezcla con agua en los radiadores de los automóviles para protegerlos contra la congelación. Dibuje una representación molecular de la solución de etilén glicol en agua. (En el margen de la sección 2.1 puede encontrar modelos moleculares del etilén glicol.)
b) ¿Cuántos kilogramos de etilén glicol, $C_2H_6O_2$, se necesitan para preparar una solución 9.00 *M* para usarla en un radiador de automóvil de 12.0 L?



© Charles D. Winters

Vaciado de anticongelante en agua

66. Una solución que se prepara disolviendo 16.0 g de $CaCl_2$ en 64.0 g de agua tiene una densidad de 1.180 g/mL a 20 °C. *a*) ¿Cuál es el porcentaje en masa de $CaCl_2$ en la solución? *b*) ¿Cuál es la molaridad del $CaCl_2$ en la solución?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

67. Una solución contiene 0.100 mol/L de cada uno de los ácidos siguientes: HCl, H_2SO_4, H_3PO_4. *a*) ¿La molaridad por litro es igual para cada ácido? *b*) ¿El número de moléculas por litro es igual para cada ácido? *c*) ¿La masa por litro es igual para cada ácido? Explique su respuesta para cada caso.

68. ¿Cuál es la molaridad de una solución de cloruro de bario que se prepara disolviendo 1.72 g de $BaCl_2{\cdot}2H_2O$ en agua suficiente para hacer 750 mL de solución?

69. ¿Cuántos gramos de benzoato de potasio trihidratado, $KC_7H_5O_2{\cdot}3H_2O$, se necesitan para preparar 1.0 L de solución 0.150 *M* de benzoato de potasio?

70. La solución concentrada de ácido fluorhídrico contiene el 49.0% de HF y su densidad relativa es de 1.17. Calcule la molaridad de esta solución.

71. La solución concentrada de ácido fosfórico contiene el 85.0% de H_3PO_4 y su densidad relativa es de 1.70. Calcule la molaridad de esta solución.

Dilución de soluciones

72. El ácido clorhídrico concentrado comercial es HCl 12.0 *M*. ¿Qué volumen de ácido clorhídrico concentrado se necesita para preparar 2.00 L de solución de HCl 1.50 *M*?

73. El ácido sulfúrico concentrado que se consigue comercialmente es H_2SO_4 18.0 *M*. Calcule el volumen de ácido sulfúrico concentrado que se necesita para preparar 2.00 L de solución de H_2SO_4 1.50 *M*.

74. ▲ Desea lavar un recipiente de 1.00 L que se utilizó para almacenar una solución 0.500 *M*. Cada vez que el recipiente queda vacío, queda adherido a las paredes 1.00 mL de solución y, por lo tanto, permanece en el recipiente. Un método (método 1) para lavarlo es dejarlo vacío, llenarlo con 1.00 L de solvente y vaciarlo de nuevo. Un método alternativo (método 2) es vaciar el recipiente, agregar al recipiente 9.00 mL de solvente (para hacer un total de 10.00 mL), agitar para mezclar uniformemente y vaciarlo. Este proceso de lavado se repite tres veces.
a) ¿Cuál es la concentración de la solución que permanece en el recipiente luego del único lavado del método 1?
b) ¿Cuál es la concentración de la solución que queda en el recipiente luego de los tres lavados del método 2?
c) Compare estos dos métodos de lavado en términos de la cantidad de solvente utilizado. *d*) Discuta las implicaciones de esta comparación en un proceso industrial en el cual deben lavarse muchos recipientes.

75. Desea lavar un matraz de 0.500 L que se utilizó para almacenar una solución 0.8 *M*. Cada vez que el recipiente queda vacío, permanece adherido a las paredes 1.00 mL de solución y, por lo tanto, permanece en el recipiente. En cada ciclo de lavado, usted agrega al matraz 9.00 mL de solvente (para hacer un total de 10.00 mL), agita para mezclar uniformemente y lo vacía. ¿Cuál es el número mínimo de lavados que debe hacer para reducir la concentración residual a 0.0001 *M* (o menos)?

76. Calcule el volumen final de solución que obtendría si diluye 100 mL de solución de NaOH 12.0 *M* a 5.20 *M*?

77. En un almacén de un laboratorio encuentra un recipiente de 5.00 L con solución de NaOH 12.0 *M*. Mencione las instrucciones que deben seguirse para preparar 250 mL de NaOH 3.50 *M* a partir de la solución concentrada.

Uso de soluciones en reacciones químicas

78. Calcule el volumen de solución de hidróxido de potasio 0.157 *M*, KOH, necesario para reaccionar con 0.385 g de ácido acético, CH_3COOH, según la reacción siguiente.

$$KOH + CH_3COOH \longrightarrow KCH_3COO + H_2O$$

79. Calcule los gramos de dióxido de carbono, CO_2, que pueden reaccionar con 54.55 mL de solución de hidróxido de potasio, KOH, 0.957 *M*, según la reacción siguiente.

$$2KOH + CO_2 \longrightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

80. ¿Qué volumen de solución de HNO_3 0.558 *M* se necesita para reaccionar completamente con 45.55 mL de solución de $Ba(OH)_2$ 0.0515 *M*?

$$Ba(OH)_2 + 2HNO_3 \longrightarrow Ba(NO_3)_2 + 2H_2O$$

81. ¿Qué volumen de solución de HBr 0.558 *M* se necesita para reaccionar completamente con 0.960 mol de $Ca(OH)_2$?

$$2HBr + Ca(OH)_2 \longrightarrow CaBr_2 + 2H_2O$$

82. Un exceso de $AgNO_3$ reacciona con 110.5 mL de solución de $AlCl_3$ para dar 0.215 g de AgCl. ¿Cuál es la concentración, en moles por litro, de la solución de $AlCl_3$?

$$AlCl_3 + 3AgNO_3 \longrightarrow 3AgCl + Al(NO_3)_3$$

83. Una muestra sólida impura de Na_2CO_3 se hace reaccionar con HCl 0.1755 *M*.

$$Na_2CO_3 + 2HCl \longrightarrow 2NaCl + CO_2 + H_2O$$

Una muestra de 0.2337 g de carbonato de sodio requiere 15.55 mL de solución de HCl. ¿Cuál es la pureza del carbonato de sodio?

Ejercicios mixtos

84. ▲ Una mena de hierro que contiene Fe_3O_4 reacciona según la reacción

$$Fe_3O_4 + 2C \longrightarrow 3Fe + 2CO_2$$

Obtenemos 2.11 g de Fe a partir de la reacción de 75.0 g de la mena. Calcule el porcentaje de Fe_3O_4 en la mena.

85. ▲ Si se recupera el 86.3% de hierro de una mena que contiene el 43.2% de Fe_3O_4, ¿qué masa de hierro puede recuperarse de 2.50 kg de esta mena? La reducción del óxido de hierro magnético es un proceso complejo que puede representarse en forma simplificada como

$$Fe_3O_4 + 4CO \longrightarrow 3Fe + 4CO_2$$

86. El cloro gaseoso desplaza al bromo de una solución acuosa de bromuro de potasio para formar cloruro de potasio acuoso y bromo acuoso. Escriba la ecuación química de esta reacción. ¿Qué masa de bromo se produce si reaccionan 0.631 g de cloro?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

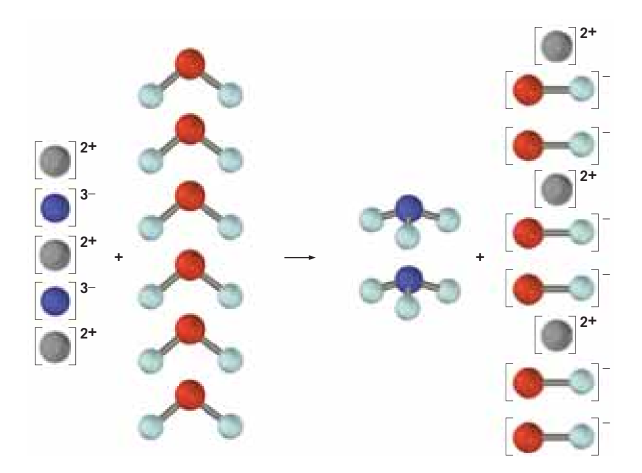
87. Calcule el volumen de solución de ácido fosfórico 2.25 *M* necesario para reaccionar con 45.0 mL de $Mg(OH)_2$ 0.150 *M*.

$$2H_3PO_4 + 3Mg(OH)_2 \longrightarrow Mg_3(PO_4)_2 + 6H_2O$$

Ejercicios conceptuales

88. En sus propias palabras, dé una definición de reacción química. Use modelos de barras y esferas para ilustrar un ejemplo de reacción química.

89. Cuando el magnesio metálico se quema en aire, la mayoría reacciona con el oxígeno, produciendo óxido de magnesio, MgO. Sin embargo, a la alta temperatura de esta reacción, algo del magnesio reacciona con el nitrógeno del aire para producir nitruro de magnesio, Mg_3N_2. Éste puede eliminarse añadiendo agua, la cual reacciona con el nitruro de magnesio para producir hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, y amoniaco, NH_3. La ecuación balanceada para la reacción se puede representar como se muestra a continuación:



Para cada elemento, verifique que el mismo número de átomos aparezca en ambos lados de la ecuación. Escriba la ecuación balanceada utilizando fórmulas moleculares.

90. Una solución rosa de cloruro de cobalto(II) se mezcla con una solución incolora de fosfato de potasio produciendo un sólido suspendido de color púrpura. Escriba la ecuación completa y balanceada para esta reacción. (*Nota*: La mayoría de las sales de potasio son solubles y no forman suspensiones.)

91. En 1774 Lavoisier repitió el experimento de Priestley en el que descubrió el oxígeno al calentar óxido de mercurio(II) rojo. La ecuación sin balancear es

$$HgO(s) \xrightarrow{\Delta} Hg(\ell) + O_2(g)$$

Balancee esta ecuación. Utilizando la ecuación balanceada, describa las cantidades de cada reactivo y producto en términos de átomos, moléculas y unidades formulares (para cualquier compuesto iónico). Después describa las cantidades de cada reactivo y producto en términos de moles. Finalmente, describa las cantidades de cada reactivo y producto en términos de masa, en gramos. ¿Cómo determinó el número de moles? ¿Están las masas en las mismas proporciones que los números de moles? Compare la masa total del óxido de mercurio(II) con el total de la masa de mercurio y oxígeno.

92. El nitruro de berilio (Be_3N_2) es un sólido gris que se derrite a 2200 °C en ausencia de aire (reacciona en aire a 600 °C.) Puede prepararse calentando a altas temperaturas una mezcla de berilio en polvo y de nitrógeno gaseoso. Escriba la ecuación balanceada completa para esta reacción. ¿Cuántos moles de berilio se requieren para reaccionar completamente con una mol de nitrógeno? ¿Cuántos gramos de berilio se requieren para reaccionar completamente con un gramo de nitrógeno? Si la cantidad de berilio es menor que la de nitrógeno, ¿sería el berilio el reactivo limitante? Al comparar esas cantidades, ¿las expresaría en términos de moles o gramos? ¿Importa esta distinción?

93. Escriba las instrucciones que deben seguirse para preparar 1.000 L de solución de NaCl 0.0500 *M* a partir de una solución de NaCl 0.558 *M*.

94. Sin efectuar cálculos, ordene las tres soluciones siguientes según su molaridad creciente. *a*) NaCl al 1.0% (en masa); *b*) $SnCl_2$ al 1.0% (en masa); *c*) $AlCl_3$ al 1.0% (en masa). (Suponga que la densidad de estas soluciones es casi de la misma magnitud.)

95. ¿A qué volumen un estudiante debe diluir 50 mL de una solución que contiene 25 mg de $AlCl_3$/mL para que la concentración de Al^{3+} sea 0.022 *M*?

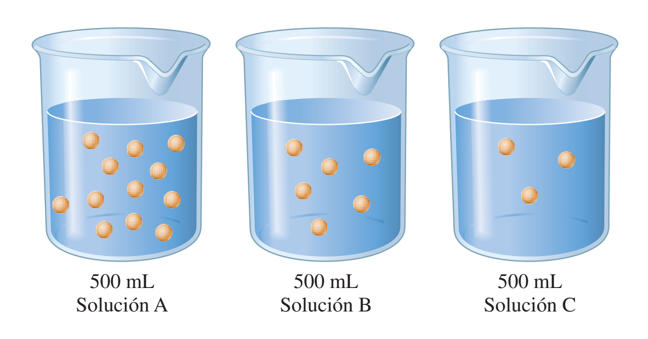
96. El bismuto se disuelve en ácido nítrico según la reacción que aparece abajo. ¿Qué volumen de HNO_3 al 30.0% en masa (densidad = 1.182 g/mL) se necesita para disolver 20.0 g de Bi?

$$Bi + 4HNO_3 + 3H_2O \longrightarrow Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O + NO$$

97. ¿Cómo prepararía 1 L de solución de NaCl 1.25×10^{-6} *M* (masa molecular = 58.44 g/mol) utilizando una balanza que mida con una precisión de hasta 0.01 g?

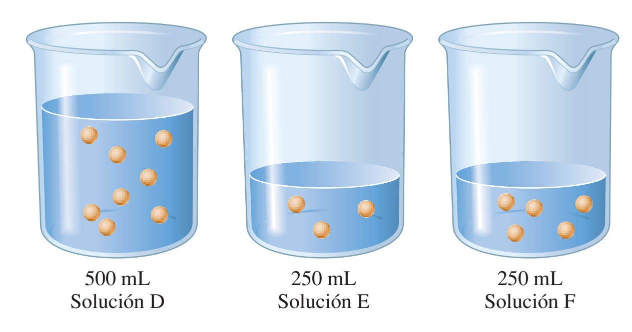
98. Los dibujos siguientes ilustran vasos de precipitados con soluciones acuosas. Cada esfera representa una partícula de soluto disuelta.

a) ¿Qué solución es la más concentrada?
b) ¿Qué solución es la menos concentrada?
c) ¿Qué par de soluciones tienen la misma concentración?
d) Cuando se mezclan las soluciones E y F, la solución resultante tiene la misma concentración que la solución __________.



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.



99. En un matraz volumétrico de 1 L colocó 58.44 g de NaCl, agregó agua hasta disolver y, al final, el matraz quedó como el de la ilustración. La molaridad de la solución que preparó

a) es mayor que 1 *M* porque agregó más solvente del necesario.
b) es menor que 1 *M* porque agregó menos solvente del necesario.
c) es mayor que 1 *M* porque agregó menos solvente del necesario.
d) es menor que 1 *M* porque agregó más solvente del necesario.
e) es 1 *M* porque la cantidad de soluto, no de solvente, determina la concentración.

100. El zinc es un metal más activo en términos químicos que la plata; éste puede usarse para separar plata iónica de una solución.

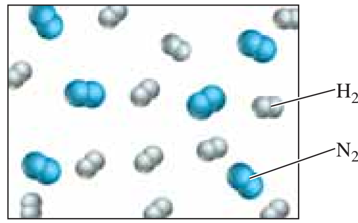
$$Zn(s) + 2AgNO_3(ac) \longrightarrow Zn(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$$

Se encontró que la concentración de una solución de nitrato de plata es de 1.330 mol/ L. Se agregó un total de 100.0 g de granalla de zinc a 1.000 L de la solución; se colectaron 90.0 g de plata. *a*) Calcule el rendimiento porcentual de plata. *b*) Sugiera una razón por la que el rendimiento fue menor que el 100.0%.

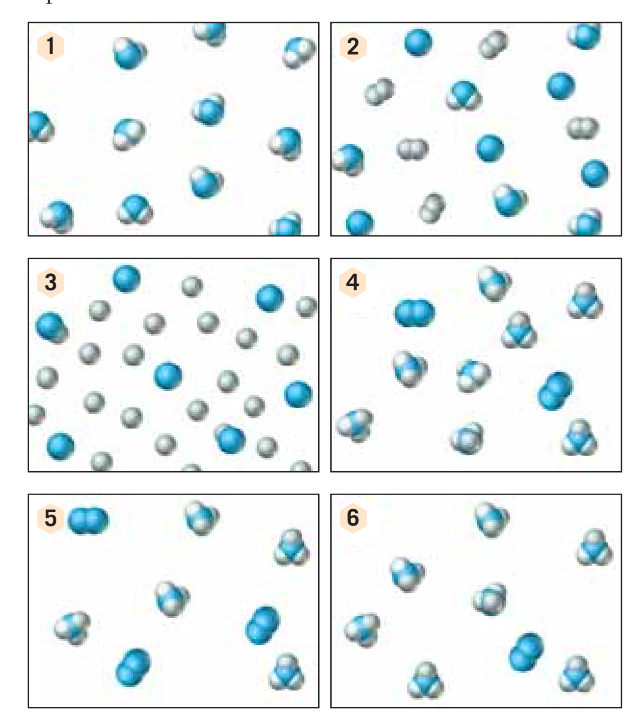
101. El amoniaco se forma por reacción directa de nitrógeno e hidrógeno.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

El siguiente diagrama representa una mínima porción de la mezcla de partida, donde las esferas azules representan a N y las blancas a H.



¿Cuál de los siguientes diagramas representa a la mezcla de producto?



Para la reacción de este ejemplo, ¿cuál de las opciones siguientes es la correcta?
a) El reactivo limitante es el N_2.
b) El reactivo limitante es el H_2.
c) El reactivo limitante es el NH_3.
d) No hay reactivo limitante: están presentes en la proporción estequiométrica correcta.

102. Dada la cantidad de reactivo que se utilizó y la cantidad de producto que se produjo en realidad, ¿cómo determinaría la cantidad teórica de producto y el rendimiento porcentual? Si el rendimiento porcentual se calculara utilizando el número de moles de producto, ¿el resultado sería igual al rendimiento porcentual calculado utilizando la masa de producto?

103. El disulfuro de carbono, CS_2, reacciona con cloro, Cl_2, en presencia de un catalizador entre 105 °C y 130 °C, para formar tetracloruro de carbono, CCl_4,

$$\text{Reacción 1: } CS_2 + 3Cl_2 \longrightarrow CCl_4 + S_2Cl_2$$

El tetracloruro de carbono puede reaccionar con trifluoruro de antimonio, SbF_3, para producir freón-12, CCl_2F_2, un gas que se utilizó en aires acondicionados.

$$\text{Reacción 2: } 3CCl_4(\ell) + 2SbF_3(s) \longrightarrow 3CCl_2F_2(g) + 2SbCl_3(s)$$

Si se produce CCl_4 a partir de CS_2 (reacción 1) con el 62.5% de rendimiento y CCl_2F_2 a partir de CCl_4 (reacción 2) con el 71.5% de rendimiento, ¿qué masa de CS_2 debe clorinarse para obtener 125.0 gramos de CCl_2F_2 a partir del CCl_4 producido?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Construyendo su conocimiento

104. El ácido acético, CH_3COOH, reacciona con etanol, CH_3CH_2OH, para formar acetato de etilo, $CH_3COOCH_2CH_3$ (densidad = 0.902 g/mL), y agua según la reacción:

$$CH_3COOH + CH_3CH_2OH \longrightarrow CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O$$

Si combinamos 20.2 mL de ácido acético con 20.1 mL de etanol, *a*) ¿qué compuesto es el reactivo limitante? *b*) Si se forman 27.5 mL de acetato de etilo puro, ¿cuál es el rendimiento porcentual? [*Sugerencia:* Consulte las tablas 1.2 y 1.9.]

105. Los siguientes compuestos son solubles en agua. ¿Qué iones se producen cuando cada compuesto se encuentra en solución acuosa?
a) KOH
b) K_2SO_4
c) $LiNO_3$
d) $(NH_4)_2SO_4$

106. ¿Cuál es la molaridad de una solución que se prepara mezclando 35.0 mL de solución de NaCl 0.375 *M* y 47.5 mL de una solución de NaCl 0.632 *M*?

107. ▲ La solución concentrada de ácido clorhídrico contiene el 37.0% de HCl y tiene una densidad de 1.19 g/mL. Se prepara una solución de HCl diluyendo con agua 4.50 mL de solución concentrada a 100.00 mL de solución. A continuación, 10.0 mL de esta solución diluida de HCl reaccionan con una solución de $AgNO_3$ según la reacción:

$$HCl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow HNO_3(ac) + AgCl(s)$$

¿Cuántos mililitros de solución de $AgNO_3$ 0.1105 *M* se necesitan para precipitar todo el cloruro como AgCl(s)?

108. En un experimento se hicieron reaccionar 225 g de fósforo, P_4, con oxígeno en exceso para formar decaóxido de tetrafósforo (anhídrido fosfórico), P_4O_{10}, con el 89.5% de rendimiento. En otra reacción con agua, se obtuvo H_3PO_4 con rendimiento del 97.8%.
a) Escriba las ecuaciones balanceadas de estas dos reacciones.
b) ¿Qué masa de H_3PO_4 se obtuvo?

109. ▲ Una mezcla de cloruro de potasio y de bromuro de potasio que pesa 3.595 g se calienta con cloro, el cual convierte completamente el KBr a cloruro de potasio. La masa total de cloruro de potasio después de la reacción es de 3.129 g. ¿Qué porcentaje de la mezcla original era bromuro de potasio?

110. ¿Qué masa de AgCl puede formarse al mezclar 10.0 mL de una solución de NaCl al 1.20% en masa (D = 1.02 g/mL) con 50.0 mL de $AgNO_3$ 1.21×10^{-2} *M*? La ecuación química de la reacción de estas dos soluciones es:

$$NaCl(ac) + AgNO_3(ac) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$$

111. El magnesio desplaza al cobre de una solución diluida de sulfato de cobre(II) (cúprico); el cobre puro se sedimenta en el fondo del recipiente de la reacción.

$$Mg(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow MgSO_4(ac) + Cu(s)$$

Se preparó una solución de sulfato de cobre(II) con 25.000 g de esta sal y se trató con un exceso de magnesio metálico. La masa de cobre que se formó, después de secarla, fue de 8.786 g. Calcule el rendimiento porcentual de cobre.

112. Suponga que está diseñando un experimento para preparar hidrógeno. Para obtener cantidades iguales de hidrógeno, ¿qué metal, Zn o Al, resulta más económico si la masa de Zn cuesta la mitad que la misma masa de Al?

$$Zn + 2HCl \longrightarrow ZnCl_2 + H_2$$
$$2Al + 6HCl \longrightarrow 2AlCl_3 + 3H_2$$

113. El cloro gaseoso y el flúor gaseoso experimentan una reacción de síntesis para formar el compuesto interhalogenado ClF.
a) Escriba la ecuación química de esta reacción.
b) Calcule la masa de flúor que se necesita para reaccionar con 3.47 g de Cl_2.
c) ¿Cuántos gramos de ClF se forman?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

114. Use un motor de búsqueda en internet (como **http//www.google.com**) para localizar "normas para el agua potable" o busque algunas normas en **http://www.epa.gov/safewater**. Enliste cuatro contaminantes inorgánicos del agua potable y el nivel máximo permisible de contaminante.

115. Utilice el sitio web del ejercicio 114 u otro sitio y enliste los posibles efectos contra la salud al ingerir agua con exceso de *a*) cobre y *b*) cadmio.

116. Utilice el sitio web del ejercicio 114 u otro sitio y enliste los posibles efectos contra la salud al ingerir agua potable con exceso de *a*) antimonio y *b*) berilio.

117. Considere los sitios web del ejercicio 114. ¿Cuál es la molaridad de átomos o iones de cobre de una muestra de agua potable cuya concentración de cobre es igual a la máxima permisible en el agua potable?

118. Ha habido mucha polémica sobre la adición de fluoruro (típicamente en la forma de NaF) al agua potable. La fluoración incrementa la fuerza del esmalte de los dientes, haciéndolos más resistentes a las caries. Busque en la web las concentraciones típicas de fluoruro que se utilizan en el agua para la fluoración. Convierta la concentración en ppm (o ppb) que encuentre a molaridad.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Estructura de los átomos

© NASA/JPL-Caltech

La nebulosa de La Laguna, tomada por el Telescopio Espacial *Spitzer*, de la NASA. Las emisiones atómicas de estado excitado producen los siguientes colores en las fotografías en espectro *visible*: rojo (hidrógeno, oxígeno), verde (oxígeno), azul (oxígeno doblemente ionizado, nitrógeno), violeta (nitrógeno). Esta foto, sin embargo, se tomó en la región infrarroja, por lo que los colores son "falsos" (asignados por computadora) y corresponden a diferentes frecuencias infrarrojas. Aquí, la mayoría de la radiación infrarroja proviene de los átomos de carbono que son calentados por las estrellas en el área central.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir las pruebas de la existencia y propiedades de los electrones, protones y neutrones
- Predecir la distribución de las partículas en los átomos
- Describir los isótopos y su composición
- Calcular masas atómicas a partir de su abundancia isotópica
- Describir la tabla periódica y algunas de las relaciones que resume
- Describir las propiedades ondulatorias de la luz y la relación entre longitud de onda, frecuencia y velocidad
- Utilizar la descripción de la luz como partícula y explicar su relación con la descripción ondulatoria de la misma
- Relacionar los espectros atómicos de absorción y emisión con los avances importantes de la teoría atómica
- Describir las características principales del modelo mecánico-cuántico del átomo
- Describir los cuatro números cuánticos y determinar las posibles combinaciones de sus valores para orbitales atómicos específicos
- Describir la forma de los orbitales y recordar el orden de su energía relativa
- Escribir la configuración electrónica de los átomos
- Relacionar la configuración electrónica de un átomo con su posición en la tabla periódica

La teoría atómica de Dalton e ideas afines sentaron las bases de la *estequiometría de composición* (consulte el capítulo 2) y de la *estequiometría de reacción* (consulte el capítulo 3). Sin embargo, este modelo atómico no da respuesta a muchas preguntas. *¿Por qué* los átomos se combinan para formar compuestos? *¿Por qué* estos se combinan en proporción numérica sencilla? *¿Por qué* se observan ciertas proporciones numéricas de los átomos en los compuestos? *¿Por qué* elementos diferentes poseen propiedades distintas? *¿Por qué* los elementos son gaseosos, líquidos, sólidos, metales, no metales, y así sucesivamente? *¿Por qué* algunos grupos de elementos tienen propiedades semejantes y forman compuestos con fórmulas similares? Las respuestas a estas y muchas otras preguntas importantes pueden darse mediante la comprensión moderna de la naturaleza de los átomos. No obstante, ¿cómo podemos estudiar algo tan pequeño como los átomos?

Gran parte del desarrollo de la teoría atómica moderna se basó en dos tipos de investigación muy amplios que realizaron muchos científicos poco antes y después de 1900. El primer tipo tiene que ver con la naturaleza eléctrica de la materia. Estos estudios permitieron a los científicos darse cuenta de que los átomos se componen de partículas más fundamentales y ayudaron a describir la distribución aproximada de estas partículas en los átomos. La otra gran área de investigación se refiere a la interacción de la materia con la energía en forma de luz. Esta investigación comprende el estudio de los colores de la luz que absorben o emiten las sustancias. Estos estudios condujeron a comprender en más detalle la distribución de las partículas en los átomos. Más tarde quedó claro que la distribución de las partículas determina las propiedades químicas y físicas de cada elemento. Conforme vayamos aprendiendo más acerca de la estructura de los átomos, podremos organizar los hechos químicos en forma tal que nos permitan comprender el comportamiento de la materia.

▶ En internet podemos encontrar avances importantes sobre la teoría atómica; por ejemplo, una interesante historia en línea sobre el descubrimiento del electrón puede encontrarse en **www.aip.org/history/electron**

Primero estudiaremos las partículas que componen los átomos junto con algo de la historia y organización de la tabla periódica de los elementos. Después revisaremos la teoría mecánico-cuántica de los átomos y veremos la manera en que esta teoría describe la distribución de los electrones en los átomos. La teoría atómica actual dista mucho de ser completa. No obstante, es una herramienta poderosa que ayuda a describir las fuerzas que mantienen unidos a los átomos para formar toda la materia que conforma el universo.

Partículas subatómicas

4.1 Partículas fundamentales

▶ También se han descubierto muchas otras partículas subatómicas como los *quarks*, positrones, neutrinos, piones y muones. No es necesario estudiar sus características para comprender los fundamentos de la estructura atómica que son importantes para las propiedades químicas.

En el estudio de la estructura atómica, primero encontraremos a las **partículas fundamentales**. Los átomos y, por lo tanto, *toda* la materia, se componen principalmente de tres partículas fundamentales: *electrones*, *protones* y *neutrones*, los cuales son los componentes fundamentales para la estructura atómica. Es esencial conocer la naturaleza y funciones de estas partículas para comprender las interacciones químicas.

Tabla 4.1 Partículas fundamentales de la materia

Partícula	Masa	Carga (escala relativa)
electrón (e^-)	0.00054858 uma	1−
protón (p o p^+)	1.0073 uma	1+
neutrón (n o n^0)	1.0087 uma	sin carga

La masa y carga relativas de estas tres partículas fundamentales aparecen en la tabla 4.1. La masa de un electrón es muy pequeña si se compara con la de un protón o la de un neutrón. La magnitud de la carga de un protón es igual, pero de signo opuesto, a la de un electrón. Ahora examinemos en más detalle estas partículas.

4.2 Descubrimiento de los electrones

A principios de 1800, el químico inglés Humphry Davy (1778-1829) publicó algunas de las primeras pruebas sobre la estructura atómica. Encontró que cuando hacía pasar una corriente eléctrica a través de algunas sustancias, éstas se descomponían. Por esta razón, Davy sugirió que los elementos de un compuesto químico se mantenían unidos mediante fuerzas eléctricas. En 1832-1833, Michael Faraday (1791-1867), quien era discípulo de Davy, determinó la relación cuantitativa entre la cantidad de electricidad que se consumía en la electrólisis y la cantidad de reacción química que tenía lugar. Al estudiar los trabajos de Faraday, George Stoney (1826-1911) sugirió en 1874 que los átomos llevaban consigo unidades de carga eléctrica. En 1891, sugirió asignarles el nombre de *electrones*.

▶ El proceso recibe el nombre de electrólisis. *Lisis*, significa "ruptura".

La prueba más convincente de la existencia de los electrones surgió de los experimentos con **tubos de rayos catódicos** (figura 4.1). En un tubo de vidrio que contiene un gas a muy baja presión se sellan dos electrodos. Al aplicar un alto voltaje, fluye la corriente y el cátodo (electrodo negativo) emite rayos, los cuales viajan en línea recta hacia el ánodo (electrodo positivo) y producen un resplandor en la pared opuesta al cátodo. Cuando se coloca un objeto en la trayectoria de los rayos catódicos, se proyecta una sombra sobre una pantalla fluorescente que contiene sulfuro de zinc colocada cerca del ánodo. La sombra muestra que los rayos viajan del cátodo con carga negativa al ánodo con carga positiva. Esto sugiere que los rayos deben tener carga negativa; además, cuando los rayos se someten a la acción de campos eléctricos y magnéticos, se desvían en la dirección que se espera de una partícula con carga negativa.

▶ Conforme vaya leyendo esta sección, estudie con detenimiento las figuras 4.1 y 4.2.

En 1897, J. J. Thomson (1856-1940) estudió con más detalle estas partículas con carga negativa. Les dio el nombre de **electrones**, el mismo que Stoney sugirió en 1891. Mediante el estudio de la magnitud de las desviaciones de los rayos catódicos causadas por campos eléctricos y magnéticos de fuerza diferente, Thomson determinó la relación entre la carga del electrón (e) y su masa (m). El valor actual de esta relación es (a seis cifras significativas)

$$e/m = 1.75882 \times 10^8 \text{ coulomb (C)/g}$$

▶ El coulomb (C) es la unidad estándar de la *cantidad* de carga eléctrica. Se define como la cantidad de electricidad transportada en un segundo por una corriente de un ampere. Corresponde a la cantidad de electricidad que depositaría 0.00111798 g de plata en un aparato diseñado para formar depósitos de plata.

Esta proporción es igual sin importar el gas que se encuentre dentro del tubo, la composición de los electrodos o la naturaleza de la fuente de corriente eléctrica. El trabajo de Thomson sugirió que los electrones son partículas fundamentales presentes en todos los átomos. Ahora sabemos que esto es verdadero y que todos los átomos tienen un número entero de electrones.

Una vez que se determinó la relación carga-masa del electrón, fue necesario realizar más experimentos para determinar el valor de su carga o de su masa a fin de calcular una u otra. En 1909, Robert Millikan (1868-1953) resolvió este dilema con su famoso "experimento de la gota de aceite", mediante el cual determinó la carga del electrón. Este experimento se describe en la figura 4.2. Todas las cargas que Millikan midió resultaron ser múltiplos enteros del mismo número. Supuso entonces que la carga más pequeña era la carga de un electrón. Este valor es de 1.60218×10^{-19} coulomb (el valor moderno incluye seis cifras significativas).

▶ La carga de una mol (número de Avogadro) de electrones es de 96 485 coulomb.

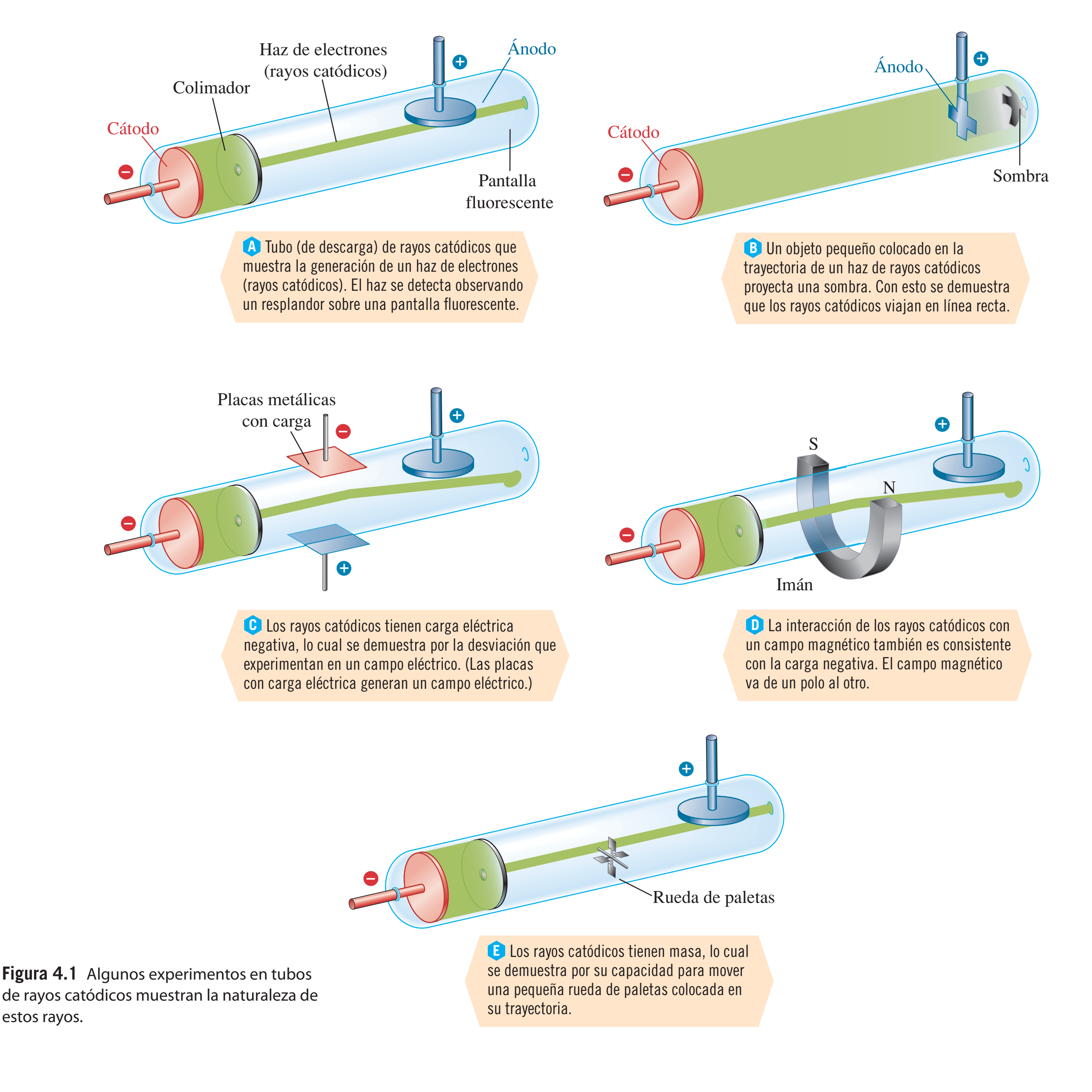


Figura 4.1 Algunos experimentos en tubos de rayos catódicos muestran la naturaleza de estos rayos.

La relación carga-masa, $e/m = 1.75882 \times 10^8$ C/g, puede utilizarse en forma inversa para calcular la masa del electrón:

$$m = \frac{1\text{ g}}{1.75882 \times 10^8\text{ C}} \times 1.60218 \times 10^{-19}\text{ C}$$
$$= 9.10940 \times 10^{-28}\text{ g}$$

▶ El valor de *e/m* que obtuvo Thomson y los valores de *e* y *m* obtenidos por Millikan son un poco diferentes de los valores actuales que aparecen en este texto, pues las mediciones anteriores no eran tan exactas como las actuales.

Este valor es tan sólo 1/1836 de la masa del átomo de hidrógeno, el átomo más ligero que se conoce. El sencillo experimento de Millikan de la gota de aceite sigue siendo uno de los más ingeniosos y fundamentales de todos los experimentos científicos clásicos. Fue el primer experimento en sugerir que los átomos tienen números enteros de electrones; ahora sabemos que esto es cierto.

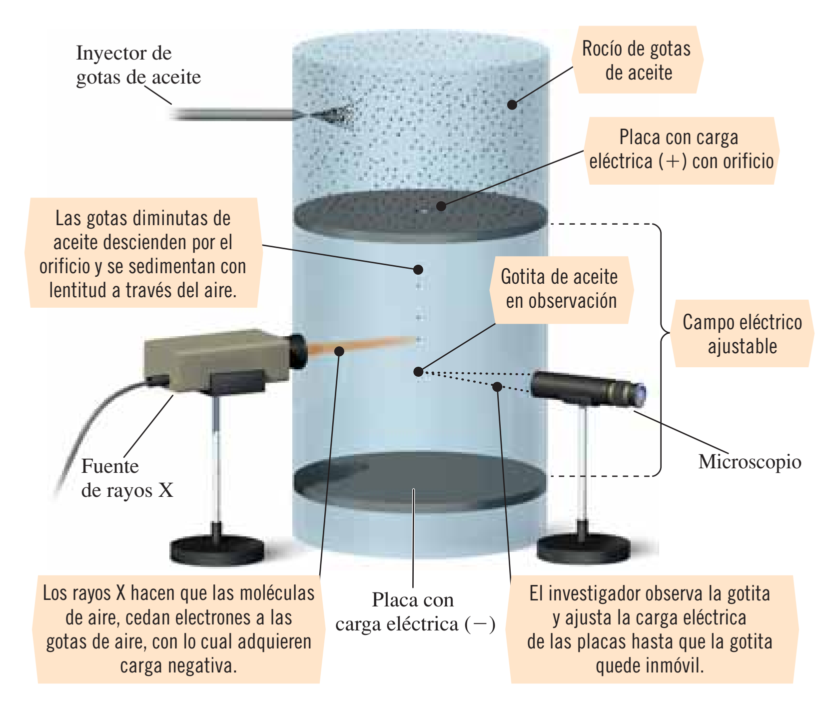


Figura 4.2 Experimento de la gota de aceite efectuado por Millikan. Mediante un atomizador se producen gotas diminutas de aceite. La masa de la gota esférica puede calcularse a partir de su volumen (el cual se obtiene por medición con un microscopio del radio de la gota) y de la densidad conocida del aceite. Unas cuantas gotas pasan a través del orificio de la placa superior. La irradiación con rayos X le da a algunas de estas gotas una carga negativa. Cuando se incrementa el voltaje entre las placas, una gota con carga negativa desciende con más lentitud debido a la atracción que ejerce la placa superior con carga positiva y a la repulsión que ejerce la placa inferior con carga negativa. A cierto voltaje, la fuerza eléctrica (ascendente) y la fuerza gravitacional (descendente) quedan balanceadas y la gota se mantiene estacionaria. Si se conoce este voltaje y la masa de la gota, se puede calcular la carga de la gota.

4.3 Rayos canales y protones

En 1886, Eugen Goldstein (1850-1930) fue el primero en observar que un tubo de rayos catódicos también generaba un haz de partículas con carga positiva que se desplazaba hacia el cátodo. Estos recibieron el nombre de **rayos canales** debido a que se observó que en forma ocasional pasaban a través de un orificio, o “canal”, perforado en el electrodo negativo (figura 4.3) estos *rayos positivos*, o *iones positivos*, se forman cuando los átomos gaseosos que se encuentran en el interior del tubo pierden electrones. En el proceso se generan iones positivos

$$\text{Átomo} \longrightarrow \text{catión}^{+} + e^{-} \qquad \text{o} \qquad X \longrightarrow X^{+} + e^{-} \ \text{(energía absorbida)}$$

Diferentes elementos producen iones positivos con diferentes relaciones *e/m*. La regularidad de los valores de *e/m* para diferentes iones generó la idea de que hay una partícula subatómica con una unidad de carga positiva, llamada **protón**. El protón es una partícula fundamental con una carga igual en magnitud, pero opuesta en signo a la carga del electrón. Su masa es aproximadamente 1836 veces más grande que la del electrón.

▶ El protón fue observado por Ernest Rutherford y James Chadwick en 1919 como una partícula que es emitida por el bombardeo de ciertos átomos con partículas α (alfa).

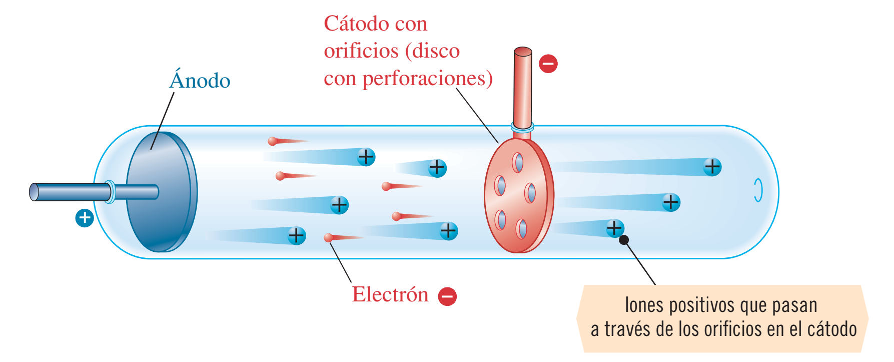


Figura 4.3 Tubo de rayos catódicos con un diseño distinto y con un cátodo perforado. Este tubo se utilizó para generar rayos canales y demostrar que viajaban hacia el cátodo. Al igual que los rayos catódicos, los rayos *positivos* se desviaban cuando se sometían a la acción de campos eléctricos o magnéticos, pero en dirección opuesta a la que lo hacían los rayos catódicos (haz de electrones). La relación *e/m* de las partículas de los rayos canales era mucho menor que la de los electrones debido a que los primeros tienen una masa mucho mayor. Cuando hay diferentes elementos dentro del tubo, se observan iones positivos con relaciones *e/m* distintas.

4.4 Rutherford y el átomo nuclear

A principios de la década de 1900, era evidente que cada átomo se componía de regiones tanto de carga positiva como negativa. La pregunta era: ¿cómo estaban distribuidas dichas cargas? El punto de vista dominante en esa época quedaba resumido en el modelo atómico de J. J. Thomson: se suponía que la carga positiva estaba distribuida de manera uniforme en todo el átomo. Las cargas negativas se representaban como si estuvieran incrustadas en el átomo como pasas en un budín (el modelo del "budín de pasas").

Poco después de que Thomson propusiera su modelo, uno de sus alumnos, Ernest Rutherford (1871-1937) —el físico experimental más sobresaliente de su tiempo— profundizó en el estudio de la estructura atómica.

▶ Ahora se sabe que las partículas α (alfa) son iones He^{2+}; esto es, átomos de helio sin sus dos electrones (consulte el capítulo 22).

▶ La radiactividad se opone a la idea daltoniana de la indivisibilidad de los átomos.

En 1909, Ernest Rutherford había establecido que las partículas α tenían carga positiva. Éstas son emitidas con altas energías cinéticas por algunos átomos radioactivos; esto es, átomos que se desintegran de manera espontánea. En 1910, el grupo de investigación de Rutherford llevó a cabo experimentos que tuvieron gran impacto en el mundo científico: bombardearon una hoja muy delgada de oro con partículas α provenientes de una fuente radiactiva. Detrás de la hoja de oro colocaron una pantalla fluorescente de sulfuro de zinc para detectar la dispersión que experimentaban las partículas α (figura 4.4). Se contaron los centelleos (destellos) provocados por partículas α individuales sobre la pantalla para determinar el número relativo de estas partículas que se desviaban en distintos ángulos. En esa época se creía que las partículas α eran en extremo densas, mucho más densas que el átomo de oro.

Si el modelo atómico de Thomson era el correcto, las partículas α que pasaban a través de la hoja metálica se hubieran dispersado en ángulos muy pequeños. De forma inesperada, casi todas las partículas α pasaban a través de la hoja mostrando poca o casi ninguna desviación. Sin embargo, el ángulo de dispersión de algunas partículas era muy grande y un pequeño número de ellas ¡regresaban de la hoja de oro en la dirección de la que provenían! Rutherford quedó muy sorprendido. En sus propias palabras,

> *Con mucho, éste fue el acontecimiento más increíble que me haya ocurrido en toda mi vida. Fue casi como haber disparado un proyectil de 22 centímetros hacia una hoja de papel y que éste hubiera rebotado hacia ti golpeándote.*

El análisis matemático que realizó Rutherford con sus resultados demostró que la dispersión de partículas α con carga positiva se debía a la repulsión provocada por regiones de la hoja de oro donde la carga positiva era muy densa. Concluyó que la masa de una de esas regiones era

Ernest Rutherford fue uno de los gigantes en el desarrollo de nuestra comprensión de la estructura atómica. Cuando trabajaba con J. J. Thomson en la Universidad de Cambridge, descubrió la radiación α y β (alfa y beta). De 1899 a 1907 estuvo en la Universidad McGill de Canadá, donde demostró la naturaleza de esos dos tipos de radiación, por lo cual recibió el premio Nobel de Química en 1908. Regresó a Inglaterra en 1908 y fue ahí, en la Universidad de Mánchester, donde junto con sus colaboradores Hans Geiger y Ernst Marsden realizó los famosos experimentos de la hoja de oro que condujeron al modelo nuclear del átomo. No sólo realizó investigaciones en física y química, sino que guió el trabajo de diez futuros ganadores del premio Nobel.

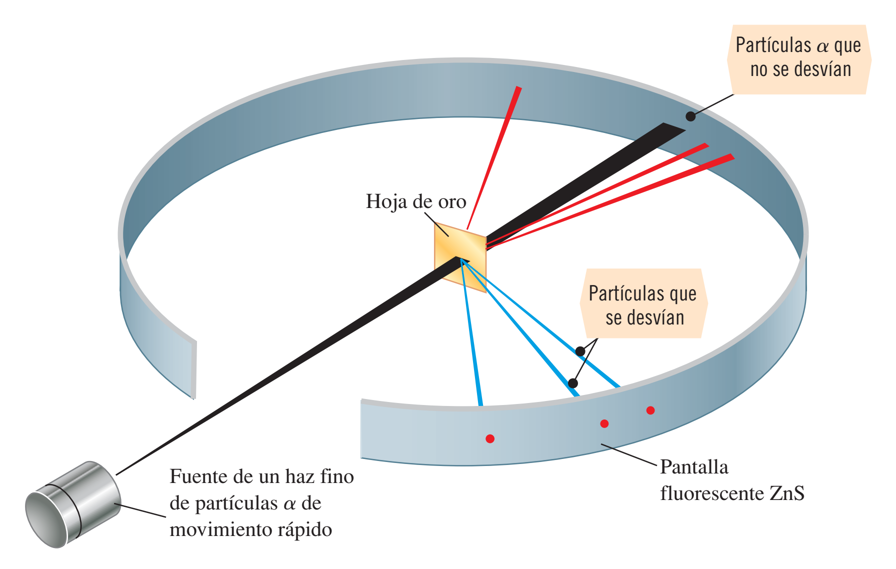


Figura 4.4 Experimento de dispersión de Rutherford. Un haz fino de partículas α proveniente de una fuente radiactiva se dirigió hacia una hoja de oro muy delgada. Casi todas las partículas pasaban a través de la hoja de oro sin dispersarse (*mostradas en negro*). Muchas se dispersaron en ángulos moderados (*mostradas en rojo*). Estas dispersiones resultaron sorprendentes, pero el 0.001% del total que se reflejaron en ángulos agudos (*mostradas en azul*) resultaron totalmente inesperadas.

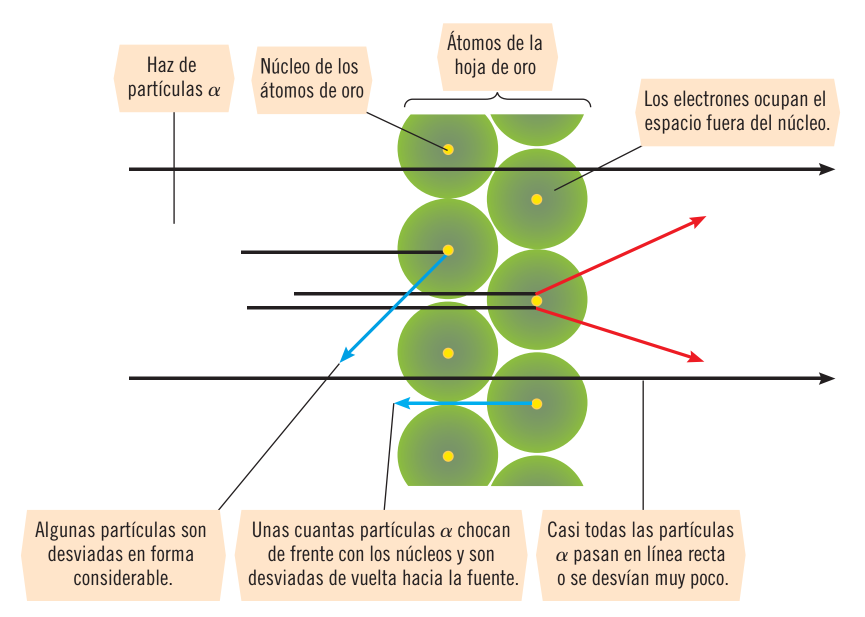


Figura 4.5 Interpretación del experimento de dispersión de Rutherford. Se representa al átomo como si estuviera compuesto en su mayoría por espacio "abierto". Los electrones están distribuidos en todo este espacio "abierto". La mayoría de las partículas α con carga positiva (*flechas negras*) atraviesan el espacio abierto sin desviarse y sin acercarse a algún núcleo de oro. Las pocas que pasan cerca de un núcleo (*flechas rojas*) se desvían a causa de las fuerzas de repulsión electrostática. Las muy pocas partículas que chocan con núcleos de átomos de oro son repelidas hacia atrás en ángulos agudos (*flechas azules*).

► Esta representación *no* está a escala. Si los núcleos fueran del tamaño de los puntos que los representan, cada región que representa el tamaño de un átomo tendría un diámetro de 30 metros.

casi igual a la del átomo de oro, pero que su diámetro no era de más de 1/10 000 del de un átomo. Se llegó a los mismos resultados cuando se usaron hojas de otros metales. Al percatarse de que estas observaciones no eran coherentes con las teorías previas acerca de la estructura atómica, Rutherford descartó dichas teorías y propuso una mejor: sugirió que cada átomo tenía un *centro masivo muy pequeño con carga positiva* al que llamó **núcleo** atómico. Casi todas las partículas α pasaban a través de las hojas metálicas sin desviarse debido a que los átomos son *fundamentalmente* espacio vacío poblado sólo por electrones, los cuales son muy ligeros. Las pocas partículas que se desviaban eran las que se acercaban a los pesados núcleos metálicos con carga muy grande (figura 4.5).

Rutherford pudo determinar las magnitudes de las cargas positivas en los núcleos atómicos. La representación de la estructura atómica que propuso recibe el nombre de modelo atómico de Rutherford.

> Los átomos se componen de un núcleo diminuto muy denso con carga positiva, el cual está rodeado por nubes de electrones a distancias relativamente grandes de los núcleos.

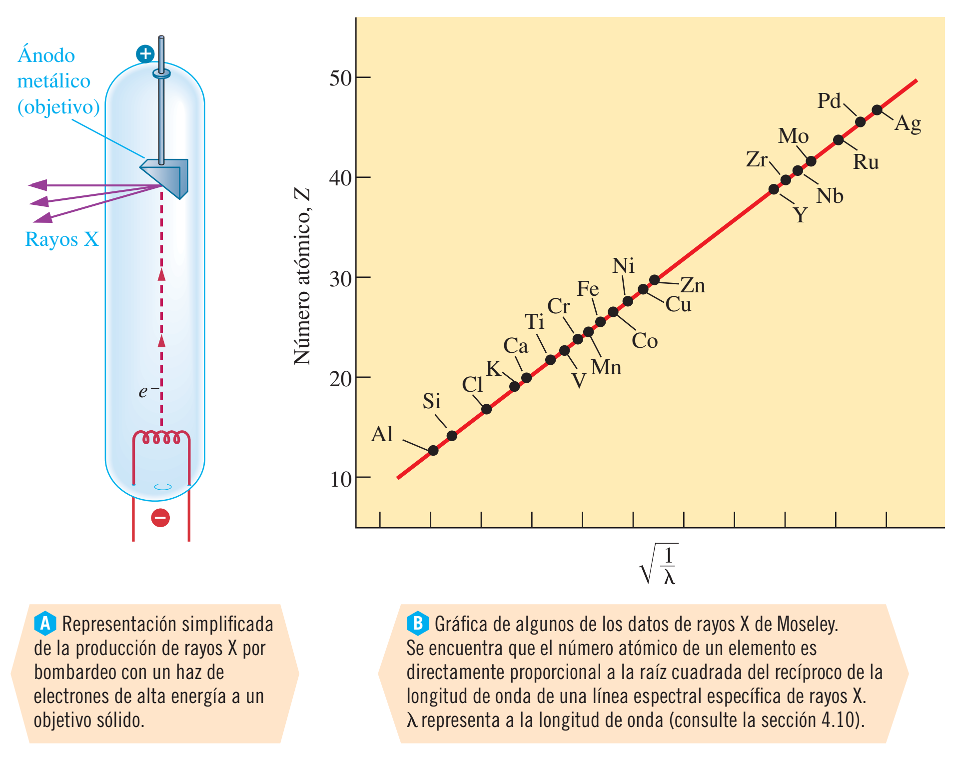
4.5 Número atómico

Unos cuantos años después de que Rutherford realizara los experimentos de dispersión, H. G. J. Moseley (1887-1915) estudió los rayos X emitidos por varios elementos. Max Von Laue (1879-1960) había demostrado que los cristales podían difractar a los rayos X generando un espectro casi del mismo modo en el que la luz visible puede separarse en sus colores componentes. Se pueden generar rayos X apuntando un haz de electrones de alta energía hacia un objetivo sólido compuesto de un solo elemento puro (figura 4.6a).

Los espectros de rayos X que produjeron objetivos de elementos distintos se registraron por medios fotográficos. Cada fotografía se componía de varias líneas que representaban a los rayos-X en diferentes longitudes de onda; cada elemento generó un conjunto único de longitudes de onda. La comparación de los resultados de diferentes elementos reveló que las líneas correspondientes eran desplazadas hacia longitudes de onda más cortas conforme aumentaba la masa atómica de los materiales utilizados como objetivo, con algunas excepciones. No obstante,

► En una técnica moderna que recibe el nombre de "espectroscopia de fluorescencia de rayos X", las longitudes de onda de los rayos X emitidos por una muestra utilizada como objetivo indican qué elementos están presentes en la muestra.

H. G. J. Moseley fue uno de los muchos científicos destacados que trabajaron con Ernest Rutherford. La carrera científica de Moseley fue muy corta. Se enlistó en la armada británica durante la Primera Guerra Mundial y murió en la batalla de la campaña de Gallipoli en 1915.



A Representación simplificada de la producción de rayos X por bombardeo con un haz de electrones de alta energía a un objetivo sólido.

B Gráfica de algunos de los datos de rayos X de Moseley. Se encuentra que el número atómico de un elemento es directamente proporcional a la raíz cuadrada del recíproco de la longitud de onda de una línea espectral específica de rayos X. λ representa a la longitud de onda (consulte la sección 4.10).

Figura 4.6 Producción de rayos X y efectos del número atómico sobre la longitud de onda.

Moseley demostró, en 1913, que la longitud de onda de los rayos X podía correlacionarse mejor con el número atómico.

En la figura 4.6b aparece una gráfica que ilustra esta interpretación de los datos de Moseley. Con base en su análisis matemático de estos datos de rayos X concluyó que

> cada elemento difiere del que le precede porque posee una carga positiva más en su núcleo.

Por primera vez se pudo ordenar a todos los elementos químicos conocidos según su carga nuclear creciente. Este descubrimiento permitió comprender que el número atómico, relacionado con las propiedades eléctricas del átomo, era más importante para determinar las propiedades de los elementos que la masa atómica. Este descubrimiento también le dio un fundamento mucho más firme a las ideas sobre la tabla periódica.

Ahora se sabe que cada núcleo contiene un número entero de protones exactamente igual al número de electrones en un átomo neutro del elemento. Cada núcleo de hidrógeno tiene un protón, cada núcleo de helio posee dos protones y cada núcleo de litio tiene tres protones, y así sucesivamente.

> El número de protones en el núcleo de un átomo determina su identidad; este número se conoce con el nombre de **número atómico** de ese elemento.

▶ Esto no significa que los elementos que siguen al 19 no tengan neutrones, únicamente que los neutrones no son expulsados de los átomos de número atómico superior por bombardeo con partículas α hasta que se alcanzan los elementos actínidos radiactivos y los que les siguen.

4.6 Neutrones

La tercera partícula fundamental, el elusivo neutrón, se descubrió hasta 1932. James Chadwick (1891-1974) interpretó de manera correcta los experimentos sobre el bombardeo de berilio con partículas α de alta energía.

Experimentos posteriores demostraron que casi todos los elementos que siguen al potasio, elemento 19, producen neutrones cuando se bombardean con partículas α de alta energía. El **neutrón** es una partícula sin carga cuya masa es ligeramente superior a la del protón.

> Los átomos se componen de un núcleo muy denso y muy pequeño rodeado por nubes de electrones que se encuentran a una distancia relativamente grande del núcleo. Todos los núcleos tienen protones; los núcleos de todos los átomos, salvo la forma común del hidrógeno, también contienen neutrones.

El diámetro de los núcleos es del orden de 10^{-5} nanómetros (nm); los diámetros atómicos se encuentran en el orden de 10^{-1} nm. Para poner en perspectiva esta diferencia, suponga que desea construir un modelo de un átomo utilizando una pelota de básquetbol (diámetro aproximado = 24 cm) como núcleo; en esta escala, el diámetro del modelo atómico sería del orden de 9.6 km de ancho.

4.7 Número de masa e isótopos

La mayoría de los elementos se componen de átomos con masas diferentes, llamados **isótopos**. Los isótopos de un elemento dado contienen el mismo número de protones (y también el mismo número de electrones) porque son átomos del mismo elemento. Su masa es distinta porque poseen un número diferente de neutrones en su núcleo.

> Los isótopos son átomos del mismo elemento, pero con masas diferentes; son átomos que tienen el mismo número de protones, pero diferente número de neutrones.

Por ejemplo, existen tres clases de átomos de hidrógeno, comúnmente llamados hidrógeno, deuterio y tritio. (Éste es el único elemento cuyos isótopos reciben un nombre distinto). Cada uno contiene un protón en su núcleo atómico. La forma predominante de hidrógeno no tiene neutrones, pero cada átomo de deuterio contiene un neutrón, y cada átomo de tritio contiene dos neutrones en su núcleo (tabla 4.2). Las tres formas de hidrógeno exhiben propiedades químicas muy parecidas.

El **número de masa** de un átomo es la suma de protones y neutrones en su núcleo; esto es

> Número de masa = número de protones + número de neutrones
> = número atómico + número de neutrones

▶ El número de masa es el conteo del *número* de protones más el número de neutrones presentes; por consiguiente, debe ser un número entero. Ya que las masas del protón y del neutrón son ambas de aproximadamente de 1 uma, el número de masa es *aproximadamente* igual a la masa real del isótopo (la cual no es un número entero).

El número de masa para el átomo de hidrógeno ordinario es 1; para el deuterio, 2; y para el tritio, 3. El **símbolo del núclido** indica la composición de un núcleo. Este consiste en el símbolo del elemento (E), el número atómico (Z) que se escribe como subíndice a la izquierda y el número de masa (A) que se escribe como superíndice a la izquierda $^{A}_{Z}E$ (figura 4.7). Mediante este sistema los tres isótopos del hidrógeno se designan como $^{1}_{1}H$, $^{2}_{1}H$, y $^{3}_{1}H$.

Tabla 4.2 Los tres isótopos del hidrógeno

Nombre	Símbolo	Símbolo del núclido	Masa (uma)	Abundancia atómica en la naturaleza	Número de protones	Núm. de neutrones	Núm. de electrones (en el átomo neutro)
hidrógeno	H	$^{1}_{1}H$	1.007825	99.985%	1	0	1
deuterio	D	$^{2}_{1}H$	2.01400	0.015%	1	1	1
tritio*	T	$^{3}_{1}H$	3.01605	0.000%	1	2	1

*Se desconocen fuentes naturales; se produce por descomposición de isótopos artificiales.

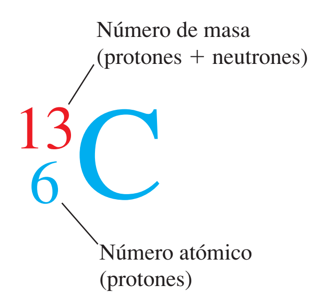


Figura 4.7 Interpretación del símbolo de un núclido. Los químicos suelen omitir el número atómico (subíndice), ya que el símbolo del elemento lleva implícito el número atómico.

Los isótopos de un elemento difieren en el número de neutrones que tienen.

▶ Los espectrómetros de masas más modernos utilizan un detector simple de tiempo de vuelo que mide el tiempo que tardan las partículas con carga positiva en viajar a la parte del detector que registra el impacto del ion. Cuanto más tarda una partícula en atravesar esta distancia, tanto mayor es su masa. Otro tipo común de espectrómetro de masas utiliza un campo electrostático cuadrupolar para clasificar a los iones por su masa.

Ejemplo 4.1 Determinación de la composición atómica

Determine el número de protones, neutrones y electrones de las especies siguientes. ¿Ambos miembros de cada par son isótopos?

a) $^{35}_{17}Cl$ y $^{37}_{17}Cl$ ***b***) $^{63}_{29}Cu$ y $^{65}_{29}Cu$

Estrategia

Se sabe que el número que está abajo a la izquierda del símbolo del núclido es el número atómico o número de protones. Esto permite verificar la identidad del elemento, además de conocer el número de protones por núclido. A partir del número de masa que está arriba a la izquierda, podemos conocer el número de protones más neutrones. El número de protones (número atómico) menos el número de electrones debe ser igual a la carga, si la hay, la cual se indica en la parte superior derecha del símbolo. A partir de estos datos podemos determinar si los dos núclidos poseen el mismo número de protones y, por consiguiente, si se trata del mismo elemento. Si se trata del mismo elemento, sólo serán isótopos si sus números de masa son distintos.

Respuesta

a) Para el $^{35}_{17}Cl$: Número atómico = 17. Por lo tanto, hay 17 protones por núcleo. Número de masa = 35; por ende, hay 35 protones más neutrones, o bien, como sabemos que hay 17 protones, debe haber 18 neutrones. Como no hay carga, debe haber igual número de protones y de electrones; esto es, hay 17 electrones.

Para el $^{37}_{17}Cl$: Hay 17 protones, 20 neutrones y 17 electrones por átomo.

Estos son isótopos del mismo elemento. Ambos tienen 17 protones, pero difieren en su número de neutrones: uno tiene 18 y el otro, 20 neutrones.

b) Para el $^{63}_{29}Cu$: Número atómico = 29. Hay 29 protones por núcleo. Número de masa = 63. Hay 29 protones más 34 neutrones. Como no hay carga indicada, debe haber igual número de protones que de electrones, o 29 electrones.

Para el $^{65}_{29}Cu$: Hay 29 protones, 36 neutrones y 29 electrones por átomo.

Estos son isótopos. Ambos poseen 29 protones, pero difieren en su número de neutrones: un isótopo tiene 34 neutrones y el otro 36.

Ahora debe resolver los ejercicios 18 y 20.

4.8 Espectrometría de masas y abundancia isotópica

Los espectrómetros de masa son instrumentos que sirven para medir la relación carga-masa de partículas con carga. Una muestra gaseosa a presión muy baja se bombardea con electrones de alta energía. Esto causa la expulsión de electrones de algunas de las moléculas gaseosas, lo cual crea iones positivos. Estos se concentran entonces en un rayo muy fino y son acelerados por un campo eléctrico. Un tipo de espectrómetro de masas utiliza un campo magnético para desviar los iones de su trayectoria en línea recta (figura 4.8). El grado al que se desvía el haz de iones depende de cuatro factores:

1. *Magnitud del voltaje acelerador (fuerza del campo eléctrico)*. Voltajes más altos producen haces de partículas de movimiento muy rápido que se desvían menos que los haces de partículas de movimiento más lento producidos por voltajes menores.
2. *Fuerza del campo magnético*. Los campos más fuertes provocan una mayor desviación que los campos más débiles.
3. *Masa de las partículas*. Debido a su inercia, las partículas más pesadas se desvían menos que las partículas más ligeras que tienen la misma carga.
4. *Carga de las partículas*. Las partículas con mayor carga interactúan más intensamente con los campos magnéticos y, por consiguiente, se desvían más que las partículas de igual masa pero de carga menor.

El espectrómetro de masas puede utilizarse para medir masas de isótopos así como abundancias isotópicas; esto es, las cantidades relativas de los isótopos. El helio se encuentra en la naturaleza casi exclusivamente como ^{4}He. Su masa atómica puede determinarse en un experimento como el que se ilustra en la figura 4.8. Los espectrómetros de masas modernos llevan a cabo las mediciones de masa con gran precisión.

En el espectrómetro de masas, un haz de iones Ne^{+} se separa en tres segmentos. El espectro de masas de estos iones (una gráfica del número relativo de iones de cada masa) se muestra en la figura 4.9. Éste indica que en la naturaleza se encuentran tres isótopos del neón: ^{20}Ne, ^{21}Ne y ^{22}Ne. En la figura 4.9 se puede observar que el isótopo ^{20}Ne, con masa de 19.99244 uma, es el más abundante (el pico más alto). Corresponde al 90.48% de los átomos. El ^{22}Ne, con masa de 21.99138 uma, constituye el 9.25% y el ^{21}Ne, con masa de 20.99384 uma, sólo contribuye con el 0.27% de los átomos.

En la figura 4.10 se muestra un espectrómetro de masas moderno. En la naturaleza, algunos elementos, como el flúor y el fósforo, existen en una sola forma, pero la mayoría de los elementos se encuentra como mezclas isotópicas. Algunos ejemplos de abundancias isotópicas en la naturaleza se muestran en la tabla 4.3. El porcentaje está basado en los números de átomos de cada isótopo que existen en forma natural, no en sus masas.

La distribución de masas isotópicas, aunque es casi constante, varía en cierta medida dependiendo de la fuente del elemento. Por ejemplo, la abundancia de ^{13}C en el CO_2 atmosférico es ligeramente distinta de la de las conchas de mar. La historia química de una muestra puede inferirse en ocasiones a partir de las pequeñas diferencias en la proporción de isótopos. Consulte el ensayo "Análisis de la proporción de isótopos estables" en la sección Química aplicada.

▶ Debido a que el número atómico de los átomos de helio es de 2, se puede omitir el subíndice 2 del He.

▶ Los isótopos son dos o más formas de átomos del mismo elemento con masas distintas; los átomos tienen el mismo número de protones pero diferente número de neutrones.

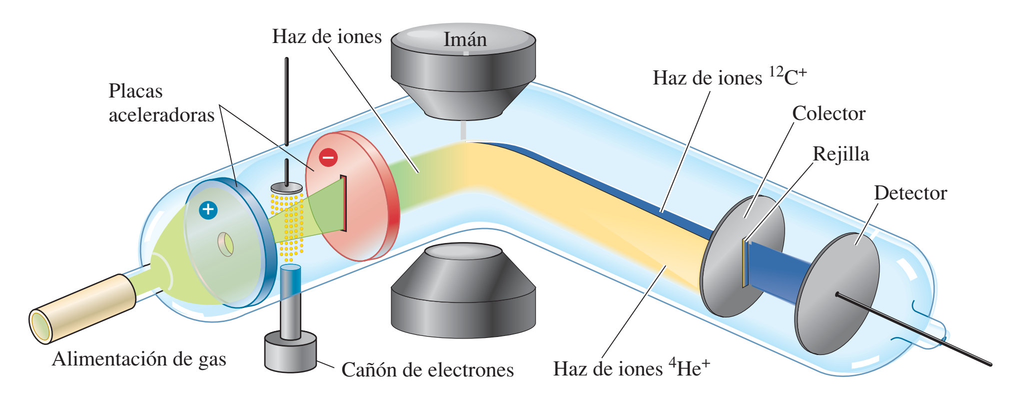


Figura 4.8 Espectrómetro de masas que utiliza un campo magnético para separar átomos o moléculas con masas distintas. En este tipo de espectrómetro de masas se ionizan moléculas gaseosas a baja presión y se aceleran mediante un campo eléctrico. Posteriormente, el haz de iones se hace pasar por un campo magnético. En él, el haz se determina en sus componentes; cada uno contiene partículas de relación carga-masa igual. Las partículas ligeras se desvían mucho más que las pesadas con la misma carga. En un haz que contiene iones $^{4}He^{+}$ y $^{12}C^{+}$, los iones $^{4}He^{+}$ que son más ligeros se desvían más que los de $^{12}C^{+}$ que son más pesados. El espectrómetro que se muestra se calibra para detectar los iones $^{12}C^{+}$. Si se modifica la magnitud del campo eléctrico o del magnético, el haz de iones $^{4}He^{+}$ que llega al colector puede desplazarse para que pase a través de la apertura para alcanzar al detector. Las masas relativas de los iones se calculan a partir de los cambios requeridos para poner de nuevo en foco al haz.

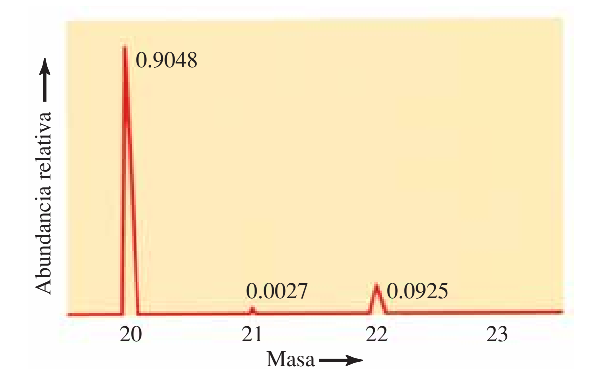
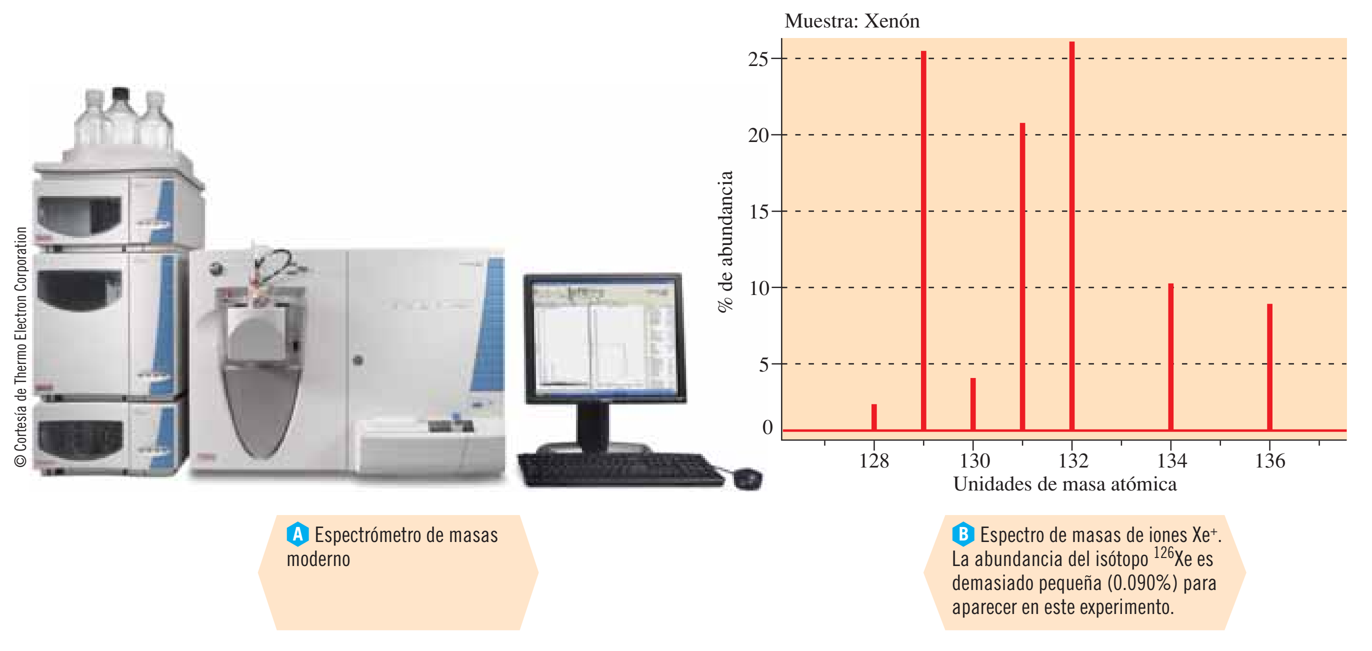


Figura 4.9 Espectro de masa del neón (sólo de iones 1+). El neón se compone de tres isótopos, de los cuales el neón-20 es con mucho el más abundante (90.48%). La masa de este isótopo, con cinco decimales, es de 19.99244 uma en la escala del carbono-12 (escala de ^{12}C). El número de cada pico corresponde a la fracción de todos los iones Ne^{+} representado por el isótopo de esa masa.



A Espectrómetro de masas moderno

B Espectro de masas de iones Xe^+. La abundancia del isótopo ^{126}Xe es demasiado pequeña (0.090%) para aparecer en este experimento.

Figura 4.10 Espectrómetro de masas y espectro de masas del xenón.

Tabla 4.3 Abundancia isotópica de algunas fuentes naturales

Elemento	Masa atómica (uma)	Isótopo	% de abundancia	Masa (uma)
boro	10.81	^{10}B ^{11}B	19.91 80.09	10.01294 11.00931
oxígeno	15.999	^{16}O ^{17}O ^{18}O	99.762 0.038 0.200	15.99492 16.99913 17.99916
cloro	35.45	^{35}Cl ^{37}Cl	75.770 24.230	34.96885 36.96590
uranio	238.0289	^{234}U ^{235}U ^{238}U	0.0055 0.720 99.2745	234.0409 235.0439 238.0508

Los 20 elementos que sólo tienen un isótopo de procedencia natural son ^{9}Be, ^{19}F, ^{23}Na, ^{27}Al, ^{31}P, ^{45}Sc, ^{55}Mn, ^{59}Co, ^{75}As, ^{89}Y, ^{93}Nb, ^{103}Rh, ^{127}I, ^{133}Cs, ^{141}Pr, ^{159}Tb, ^{165}Ho, ^{169}Tm, ^{197}Au y ^{209}Bi. Sin embargo, existen otros isótopos de estos elementos producidos en forma artificial.

4.9 Escala de masa atómica y masas atómicas

En la sección 2.4 mencionamos que la *escala de masa atómica* se basa en la masa del isótopo de carbono-12 (^{12}C). Por convención de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC), en 1962,

> una **uma** es exactamente 1/12 de la masa de un átomo de carbono-12.

▶ Dicho de otro modo: la masa de un átomo de ^{12}C es *exactamente* de 12 uma.

Esta masa es casi igual a la de un átomo de ^{1}H, el isótopo más ligero del elemento con masa más baja.

En la sección 2.5 se mencionó que una mol de átomos tiene 6.022×10^{23} átomos. La masa en gramos de una mol de átomos de cualquier elemento es, en términos numéricos, igual a la masa atómica del elemento. Dado que la masa de un átomo de ^{12}C es exactamente de 12 uma, la masa de una mol de átomos de carbono-12 es exactamente de 12 gramos.

Para demostrar la relación entre unidades de masa atómica y gramos, calculemos la masa, en uma, de 1.000 g de átomos de ^{12}C.

Análisis de la proporción de isótopos estables

Muchos elementos existen en dos o más formas isotópicas estables, aunque uno de ellos suele ser el que se halla presente en mucha mayor abundancia. Por ejemplo, existen dos isótopos estables del carbono, ^{13}C y ^{12}C, de los cuales el más abundante es el ^{12}C: constituye el 98.89% del carbono total. En forma semejante, existen dos isótopos estables del nitrógeno, ^{14}N y ^{15}N, de los cuales el ^{14}N constituye el 99.63% de todo el nitrógeno.

Las diferencias en propiedades físicas y químicas debidas a las diferencias en la masa atómica de un elemento reciben el nombre de efectos isotópicos. Sabemos que la estructura extranuclear (número y distribución de los electrones) de un elemento determina esencialmente su comportamiento químico, en tanto que el núcleo tiene una influencia mayor sobre muchas de las propiedades físicas del elemento. Debido a que todos los isótopos de un elemento dado tienen igual número y distribución de electrones, se supuso por mucho tiempo que los isótopos se comportaban de modo casi idéntico en las reacciones químicas. En realidad, aunque los isótopos se comportan casi igual en las reacciones químicas, la correspondencia no es perfecta. Las diferencias de masa entre isótopos diferentes de un mismo elemento hacen que tengan propiedades físicas y químicas ligeramente distintas. Por ejemplo, la sola presencia de un neutrón de más en el núcleo del isótopo más pesado provoca que éste reaccione con más lentitud que su contraparte más ligera. Tal efecto puede dar como resultado una proporción de isótopo pesado-isótopo ligero en el producto de la reacción que es distinta a la proporción que había en el reactivo.

El análisis de la proporción de isótopos estables, APIE (SIRA, por su sigla en inglés), es una técnica analítica en que se aprovechan las propiedades físicas y químicas de los isótopos. En el APIE, la composición isotópica de una muestra se mide en un espectrómetro de masas (IRMS, por su sigla en inglés). Luego, esta composición se expresa como proporción relativa de dos o más isótopos estables de cierto elemento. Por ejemplo, puede determinarse la proporción de ^{13}C y ^{12}C. Luego, esta proporción se compara con la proporción isotópica de un estándar definido. Debido a que las diferencias de masa son más pronunciadas entre los elementos más ligeros, estos experimentan los efectos isotópicos más grandes. Por esta razón, los isótopos de los elementos H, C, N, O y S se utilizan con mucha frecuencia en APIE; estos elementos adquieren importancia adicional por su abundancia en los sistemas biológicos.

La composición isotópica de una muestra suele expresarse como el valor delta (∂), que se define como

$$\partial X_{\text{muestra}}(‰) = \frac{(R_{\text{muestra}} - R_{\text{estándar}})}{R_{\text{estándar}}} \times 1000$$

© Digital Vision/Getty Ellis

donde $\partial X_{\text{muestra}}$ es la proporción isotópica relativa a un estándar y R_{muestra} y $R_{\text{estándar}}$ son las proporciones isotópicas absolutas de la muestra y del estándar, respectivamente. Multiplicar por 1000 los valores permite expresarlos en partes por mil (‰). Si el valor es positivo, la muestra tiene más cantidad del isótopo pesado que la del estándar.

Una aplicación interesante del APIE es la determinación de adulteraciones de los alimentos. Como ya se mencionó, se ha determinado la proporción isotópica en ciertas plantas y animales. Por ejemplo, el maíz tiene un valor de $\partial^{13}C$ del orden de -12‰ y la mayor parte de las plantas en floración poseen valores de $\partial^{13}C$ del orden de -26‰. La diferencia entre estos valores de $\partial^{13}C$ se debe a que en estas plantas se lleva a cabo la fotosíntesis mediante reacciones químicas ligeramente distintas. En la primera reacción de fotosíntesis, el maíz genera una molécula de cuatro átomos de carbono, en tanto que las plantas en floración producen una molécula de sólo tres átomos de carbono. Entonces, el jarabe de maíz de alta fructosa, JMAF (HFCS, por su sigla en inglés), se obtiene de una planta "C_4", en tanto que el néctar que recolectan las abejas proviene de plantas "C_3". Las mínimas diferencias en las trayectorias fotosintéticas de plantas C_3 y C_4 crean las mayores diferencias en sus valores $\partial^{13}C$. Los intermediarios que compran y venden cantidades enormes de productos "edulcorantes" pueden rastrear la adulteración de JMAF en miel de abeja, jarabe de maíz, jugo de manzana y otros productos haciendo uso de la técnica APIE. Si el valor de $\partial^{13}C$ no es el correcto, es obvio que al producto se han agregado otras sustancias; esto es, ha sido adulterado. En el Departamento de Agricultura de Estados Unidos se efectúan análisis rutinarios de isótopos para garantizar la pureza de aquellos productos que se envían a programas sociales. En forma semejante, en la industria de la miel de abeja se monitorea utilizando la técnica APIE.

El APIE es un recurso poderoso; muchos de sus usos potenciales están siendo reconocidos por los investigadores. Estudios recientes del APIE incluyen investigaciones de los orígenes geográficos de aceites de oliva y de quesos de varias procedencias, así como los lugares de origen e historial alimenticio de varias fuentes de carne, como reses, corderos y pescados. En la investigación, el uso de métodos de isótopos estables se ha vuelto más y más común, y con tales métodos los científicos están entendiendo mejor los procesos químicos, biológicos y geológicos.

Beth A. Trust

$$\underline{?}\text{ uma} = 1.000\text{ g de átomos de }^{12}\text{C} \times \frac{1\text{ mol de }^{12}\text{C}}{12\text{ g de átomos de }^{12}\text{C}} \times \frac{6.022 \times 10^{23}\text{ de átomos de }^{12}\text{C}}{1\text{ mol de átomos de }^{12}\text{C}} \times \frac{12\text{ uma}}{\text{átomos de 12C}}$$

$$= 6.022 \times 10^{23}\text{ uma (en 1 g)}$$

Por lo tanto,

$$1\text{ g} = 6.022 \times 10^{23}\text{ uma} \qquad \text{o} \qquad 1\text{ uma} = 1.660 \times 10^{-24}\text{ g}$$

▶ En el capítulo 2 se vio que el número de Avogadro es el número de partículas de una sustancia en una mol de dicha sustancia. Ahora podemos ver que el número de Avogadro también representa al número de uma que hay en un gramo; tal vez quiera verificar que va a obtener el mismo resultado sin que importe el elemento o isótopo que seleccione.

En este punto haremos destacar que:

1. El *número atómico*, Z, es un entero igual al número de protones que hay en el núcleo de un átomo de un elemento. También es igual al número de electrones de un átomo neutro. Es igual para todos los átomos de un elemento.
2. El *número de masa*, A, es un entero igual a la *suma* del número de protones y del número de neutrones que hay en el núcleo de un átomo de un *isótopo dado* de un elemento. Éste es diferente para isótopos distintos del mismo elemento.
3. Muchos elementos se encuentran en la naturaleza como mezclas de isótopos. La *masa atómica* de dicho elemento es la masa promedio de las masas de sus isótopos. Las masas atómicas son números fraccionarios, no enteros.

La masa atómica que determinamos por medios experimentales (de un elemento que consta de más de un isótopo) es una masa promedio. En el ejemplo siguiente se muestra la forma en que se calcula una masa atómica a partir de la medición de la abundancia de los isótopos.

Ejemplo 4.2 Cálculo de la masa atómica

En la naturaleza existen tres isótopos del magnesio. La abundancia y masa de cada uno, determinadas por espectrometría de masas, aparecen en la tabla siguiente. Utilice esta información para calcular la masa atómica del magnesio.

Isótopo	% de abundancia	Masa (uma)
^{24}Mg	78.99	23.98504
^{25}Mg	10.00	24.98584
^{26}Mg	11.01	25.98259

Estrategia

Multiplicamos la fracción (porcentaje dividido entre 100) de cada isótopo por su masa y sumamos estos números para obtener la masa atómica del magnesio.

Respuesta

$$\begin{aligned}\text{Masa atómica} &= 0.7899(23.98504\text{ uma}) + 0.1000(24.98584\text{ uma}) + 0.1101(25.98259\text{ uma}) \\ &= 18.946\text{ uma} + 2.4986\text{ uma} + 2.8607\text{ uma} \\ &= 24.30\text{ uma} \quad \text{(con cuatro cifras significativas)}\end{aligned}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 28 y 30.

ANALICE

Los dos isótopos más pesados hacen pequeñas contribuciones a la masa atómica del magnesio debido a que muchos más átomos de magnesio son el isótopo más ligero: ^{24}Mg. Por lo tanto, la masa atómica del magnesio es cercana a 24 uma.

Sugerencia para resolver problemas Promedios ponderados

Considere la analogía siguiente para el cálculo de masas atómicas. Suponga que quiere calcular el peso promedio de sus compañeros de clase. Imagine que la mitad de ellos pesa 100 libras (50 kg) cada uno y que cada integrante de la otra mitad pesa 200 libras (100 kg). El peso promedio sería

$$\text{Peso promedio} = \frac{1}{2}(100\text{ lb}) + \frac{1}{2}(200\text{ lb}) = 150\text{ lb}$$

Sin embargo, imagine que tres cuartas partes de sus compañeros pesan 100 libras (50 kg) cada uno y que la cuarta parte restante pesa 200 libras (100 kg) cada uno. Ahora el peso promedio sería de

$$\text{Peso promedio} = \frac{3}{4}(100\text{ lb}) + \frac{1}{4}(200\text{ lb}) = 125\text{ lb}$$

Las fracciones de este cálculo podemos expresarlas en forma decimal:

$$\text{Peso promedio} = 0.750(100\text{ lb}) + 0.250(200\text{ lb}) = 125\text{ lb}$$

En este cálculo, el valor (en este caso el peso) de cada cosa (gente, átomos) se multiplica por la fracción de cosas que tienen ese valor. En el ejemplo 4.2 expresamos cada porcentaje como fracción decimal, tal que

$$78.99\% = \frac{78.99\text{ partes}}{100\text{ partes en total}} = 0.7899$$

En el ejemplo 4.3 se muestra cómo puede revertirse el proceso. Las abundancias isotópicas pueden calcularse a partir de masas isotópicas y de la masa atómica de un elemento que se encuentra en la naturaleza como una mezcla de sólo dos isótopos.

Ejemplo 4.3 Cálculo de la abundancia isotópica

La masa atómica del galio es de 69.72 uma. Las masas de los isótopos de procedencia natural son: ^{69}Ga = 68.9257 uma y ^{71}Ga = 70.9249 uma. Calcule la abundancia porcentual de cada isótopo.

Estrategia

Expresamos en forma algebraica la fracción de cada isótopo. La masa atómica es el promedio ponderado de las masas de los isótopos componentes. Así, la fracción de cada isótopo se multiplica por su masa y la suma de los resultados es igual a la masa atómica.

▶ Cuando una cantidad se expresa en fracciones, la suma de ellas debe ser siempre igual a la unidad. En este caso, $x + (1 - x) = 1$.

Respuesta

Sea x la fracción de ^{69}Ga. Entonces, $(1 - x)$ será la fracción del ^{71}Ga.

Sea x = fracción de ^{69}Ga. Entonces $(1 - x)$ = fracción de ^{71}Ga.

$$x(68.9257\text{ uma}) + (1 - x)(70.9249\text{ uma}) = 69.72\text{ uma}$$

$$68.9257x + 70.9249 - 70.9249x = 69.72$$

$$-1.9992x = -1.20$$

$$x = 0.600$$

$$x = 0.600 = \text{fracción de }^{69}\text{Ga} \quad \therefore \quad 60.0\%\ ^{69}\text{Ga}$$

$$(1 - x) = 0.400 = \text{fracción de }^{71}\text{Ga} \quad \therefore \quad 40.0\%\ ^{71}\text{Ga}$$

ANALICE

La masa atómica observada, 69.72, es más cercana a la masa del ^{69}Ga (68.9257) que a la del otro isótopo. Es razonable que haya más ^{69}Ga presente (60.0%) que el isótopo pesado, ^{71}Ga (40.0%).

Ahora debe resolver el ejercicio 32.

4.10 Tabla periódica: metales, no metales y metaloides

En 1869, el químico ruso Dimitri Mendeleev (1834-1907) y el químico alemán Lothar Meyer (1830-1895) publicaron en forma independiente uno del otro ordenamientos de los elementos que se asemejan bastante a la tabla periódica que ahora utilizamos. En esencia, la clasificación de Mendeleev se basó en las propiedades químicas de los elementos, en tanto que la de Lothar Meyer, en su mayor parte en las propiedades físicas. Las tabulaciones eran sorprendentemente muy semejantes. En ambas se destacaba la *periodicidad*, o repetición periódica regular, de las propiedades en concordancia con el incremento de la masa atómica.

▶ Cuando Mendeleev y Meyer desarrollaron sus tabulaciones, el concepto de número atómico no era conocido. Sus clasificaciones se basaron en las masas atómicas conocidas en el momento.

© Phil Degginger/Alamy

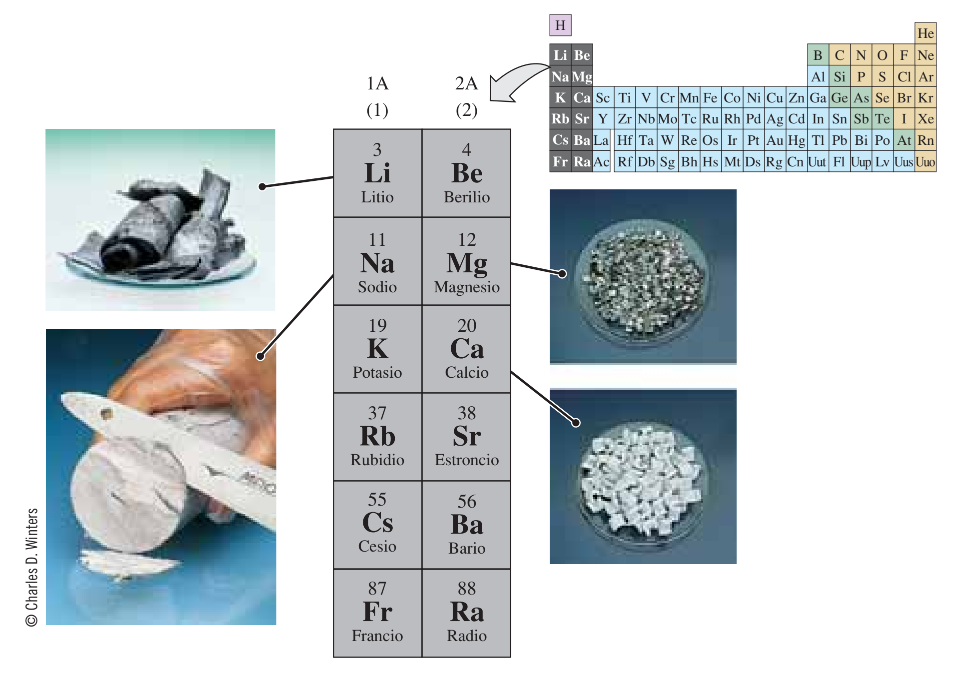
No todas las propiedades de los elementos pueden pronosticarse por sus tendencias en la tabla periódica. Por ejemplo, el punto de fusión del galio es lo suficientemente bajo para fundirse con el calor de la mano y es inconsistente con las propiedades de los elementos que se encuentran arriba y debajo de él.

Mendeleev ordenó en secuencias sucesivas los elementos conocidos en función del incremento de la masa atómica en forma tal que los elementos con propiedades químicas semejantes ocupaban la misma columna. Se dio cuenta de que las propiedades físicas y químicas de los elementos variaban en forma periódica con la masa atómica. Su tabla periódica de 1872 agrupaba a los 62 elementos que se conocían en esa época (figura 4.11). Mendeleev colocó al H, Li, Na y K en su tabla como "grupo I". Se sabía que estos se combinaban con el F, Cl, Br e I del "grupo VII" para dar compuestos de fórmula semejante como HF, LiCl, NaCl y KI. Todos estos compuestos se disuelven en agua para dar soluciones que conducen la electricidad. Se sabía que los elementos del "grupo II" formaban compuestos como $BeCl_2$, $MgBr_2$ y $CaCl_2$, así como compuestos con O y S del "grupo VI" como MgO, CaO, MgS y CaS. Éstas y otras propiedades le permitieron diseñar una tabla en la que los elementos estaban ordenados por sus *masas atómicas* crecientes y agrupados en familias verticales.

En casi todas las áreas de la empresa humana, el progreso es lento y vacilante. Sin embargo, en ocasiones un individuo desarrolla conceptos y técnicas que ponen en claro situaciones confusas. Mendeleev fue este individuo. Uno de los éxitos espectaculares de su tabla periódica fue que pronosticaba la existencia de elementos que se desconocían en esa época. Donde se dio

REIHEN	GRUPPE I – R^2O	GRUPPE II – RO	GRUPPE III – R^2O^3	GRUPPE IV RH^4 RO^2	GRUPPE V RH^3 R^2O^5	GRUPPE VI RH^2 RO^3	GRUPPE VII RH R^2O^7	GRUPPE VIII – RO^4
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9.4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27.3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35.5	
4	K = 39	Ca = 40	– = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 63)	Zn = 65	– = 68	– = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	Sr = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	– = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108.
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	–	–	–	– – – –
9	(–)	–	–	–	–	–	–	
10	–	–	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	–	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 199)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208	–	–	
12	–	–	–	Th = 231	–	U = 240	–	– – – –

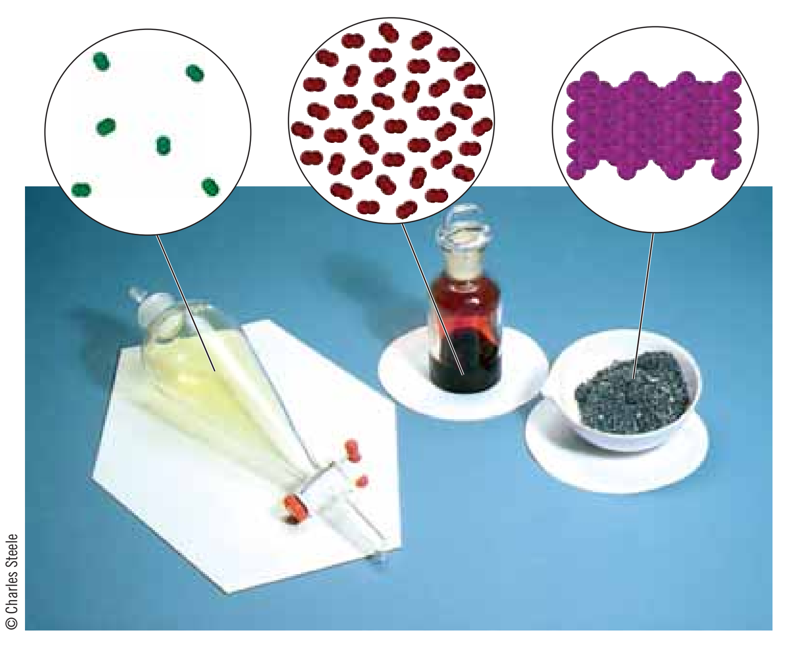
Figura 4.11 Primera tabla periódica de Mendeleev (1872). "J" es el símbolo en alemán del yodo.



© Charles D. Winters

Litio (*arriba a la izquierda*) y sodio (*abajo a la izquierda*) del grupo 1A. Magnesio (*arriba a la derecha*) y calcio (*abajo a la derecha*) del grupo 2A.

cuenta de que "faltaban" elementos, Mendeleev dejó espacios en blanco. Podemos percatarnos de su genialidad en la construcción de la tabla si comparamos las propiedades que predijo (1871) y las propiedades observadas del germanio, que en 1886 aún no se había descubierto. Mendeleev llamó al elemento aún no descubierto ekasilicio (Es), porque ocupaba su sitio debajo del silicio. Él conocía las propiedades de los elementos vecinos del germanio y le sirvieron de base para predecir las propiedades del dicho elemento (tabla 4.4). Algunos valores modernos de las propiedades del germanio difieren en forma notable de las que se reportaron en 1886. No obstante, muchos de los valores en que Mendeleev basó sus predicciones también eran inexactos.


© Charles Steele

Tres de los halógenos, elementos del grupo 7A (*de izquierda a derecha*): cloro, bromo, yodo.

Tabla 4.4 Propiedades predichas y observadas del germanio

Propiedad	Ekasilicio Predichas, 1871	Germanio Informadas, 1886	Valores modernos
Masa atómica	72	72.32	72.61
Volumen atómico	13 cm^3	13.22 cm^3	13.5 cm^3
Densidad relativa	5.5	5.47	5.35
Calor específico	0.073 cal/g°C	0.076 cal/g°C	0.074 cal/g°C
Valencia máxima*	4	4	4
Color	Gris oscuro	Blanco grisáceo	Blanco grisáceo
Reacción con agua	Descompone con dificultad al vapor	No descompone al agua	No descompone al agua
Reacción con ácidos y álcalis	Ligera con ácidos; más pronunciada con álcalis	No lo atacan el HCl ni soluciones acuosas diluidas de NaOH; reacciona vigorosamente con NaOH fundido	No se disuelve en HCl o H_2SO_4 o NaOH diluido; se disuelve en NaOH concentrado
Fórmula del óxido	EsO_2	GeO_2	GeO_2
Densidad relativa del óxido	4.7	4.703	4.228
Densidad relativa del tetracloruro	1.9 a 0 °C	1.887 a 18 °C	1.8443 a 30 °C
Punto de ebullición del tetracloruro	100 °C	86 °C	84 °C
Punto de ebullición del derivado tetraetilo	160 °C	160 °C	186 °C

*La "valencia" se refiere al poder de combinación de un elemento dado.

Debido a que el ordenamiento de los elementos de Mendeleev se basó en *masas atómicas* crecientes, varios elementos habrían estado fuera de lugar en esta tabla. Sin embargo, Mendeleev colocó elementos polémicos (Te y I, Co y Ni) en posiciones que concordaban con sus propiedades. Consideró que la inversión aparente de masas atómicas se debía a valores inexactos de esas masas. Al volver a determinar cuidadosamente estos valores se demostró que eran correctos. La explicación a la posición de estos elementos "fuera de sitio" tuvo que esperar al desarrollo del concepto de *número atómico*, casi 50 años después del trabajo de Mendeleev. El **número atómico** (consulte la sección 4.5) de un elemento es el número de protones que hay en el núcleo de sus átomos. (También es igual al número de electrones de un átomo neutro del elemento.) Esta cantidad es fundamental para la identidad de cada elemento. Actualmente, los elementos están ordenados en la tabla periódica con base en su número atómico creciente. Con el desarrollo de este concepto, la **ley periódica** adquiere su forma actual:

> Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos.

La ley periódica nos indica que si ordenamos los elementos según su número atómico creciente, periódicamente encontramos elementos que tienen propiedades químicas y físicas semejantes. La "forma larga" de la tabla periódica que se utiliza en la actualidad (tabla 4.2 en la parte final del libro) sigue este ordenamiento; las columnas reciben el nombre de **grupos** o **familias**, y las líneas horizontales, el de **periodos**. Los elementos de un *grupo* tienen propiedades químicas y físicas semejantes, y las propiedades de los elementos de un *periodo* cambian de manera progresiva al recorrer la tabla. Algunos grupos tienen nombres comunes que por su uso frecuente es conveniente memorizar.

▶ *Alcalino* significa "básico". El carácter básico de los compuestos se describe en la sección 10.4.

Tabla 4.5 Tabla periódica

Metales
No metales
Metaloides

Metales alcalinos (1A); Metales alcalinotérreos (2A); Metales de transición (3B–2B); Halógenos (7A); Gases nobles (8A)

	1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	8B (9)	8B (10)	1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1	1 H																	2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
6	55 Cs	56 Ba	57 La *	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra	89 Ac †	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 (Uut)	114 Fl	115 (Uup)	116 Lv	117 (Uus)	118 (Uuo)

*	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
†	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Existen otros sistemas para numerar los grupos de la tabla periódica. Aquí utilizaremos el sistema en el que se clasifican como A y B los grupos. Un sistema alternativo es numerar a los grupos de 1 a 18, que aparece entre paréntesis, el cual es el recomendado por la IUPAC.

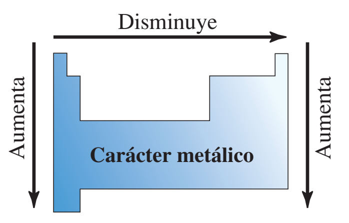
Los elementos del grupo 1A, salvo el H, reciben el nombre de **metales alcalinos** y los del grupo 2A, **metales alcalinotérreos**.

Los elementos del grupo 7A se llaman **halógenos**, que significa "formadores de sales" y a los del grupo 8A se les da el nombre de **gases nobles** (o **raros**).

Las propiedades generales de los metales y de los no metales son diferentes. Las propiedades físicas y químicas que distinguen a los metales de los no metales se resumen en las tablas 4.6 y 4.7. No todos los metales ni los no metales poseen todas esas propiedades, pero las comparten en grados diversos. Las propiedades físicas de los metales pueden explicarse con base en el enlace metálico en los sólidos (consulte la sección 13.17).

En la tabla 4.5, la tabla periódica, se muestra la forma en que se clasifican los elementos conocidos como **metales** (en azul), **no metales** (canela) y **metaloides** (verde). Los elementos ubicados a la izquierda de la línea gruesa escalonada son metales (salvo el hidrógeno) y los que están a la derecha de la línea son no metales. Esta clasificación es un poco arbitraria y varios elementos no se ajustan a ninguno de los tipos. Casi todos los elementos adyacentes a la línea escalonada suelen llamarse **metaloides** (o semimetales), porque son metálicos (o no metálicos) únicamente a cierto grado.

▶ Aproximadamente el 80% de los elementos son metales.



Tendencias generales del carácter metálico de los elementos de los grupos A según su posición en la tabla periódica.

El *carácter metálico* aumenta de arriba hacia abajo y disminuye de izquierda a derecha respecto de la posición en la tabla periódica.

El cesio, número atómico 55, es el metal más activo que se encuentra en la naturaleza. El francio y el radio son radiactivos y no se encuentran en la naturaleza en cantidad apreciable. Los gases nobles rara vez forman enlaces con otros elementos ya que son gases monoatómicos con poca o nula reactividad. El no metal más activo es el flúor, número atómico 9.

El *carácter no metálico* disminuye de arriba hacia abajo y aumenta de izquierda a derecha en la tabla periódica.

© Photodisc Blue/Getty Images

El silicio, un metaloide, se usa ampliamente en la manufactura de circuitos electrónicos.

Tabla 4.6 Algunas propiedades físicas de metales y de no metales

Metales	No metales
1. Alta conductividad eléctrica que disminuye al aumentar la temperatura	**1.** Baja conductividad eléctrica (excepto el carbono en forma de grafito)
2. Alta conductividad térmica	**2.** Buenos aislantes térmicos (excepto el carbono)
3. Lustre metálico gris o plateado*	**3.** Lustre no metálico
4. Casi todos son sólidos†	**4.** Sólidos, líquidos o gases
5. Maleables (pueden laminarse)	**5.** Quebradizos en estado sólido
6. Dúctiles (pueden formar hilos o alambres)	**6.** No dúctiles

*Excepto el cobre y el oro.

†Excepto el mercurio; el cesio y el galio se funden a la temperatura del cuerpo (37 °C).

Tabla 4.7 Algunas propiedades químicas de los metales y de los no metales

Metales	No metales
1. Las capas externas tienen pocos electrones, por lo general tres o menos	**1.** Las capas externas tienen cuatro o más electrones*
2. Forman cationes (iones positivos) por pérdida de electrones	**2.** Forman aniones (iones negativos) por ganancia de electrones†
3. Forman compuestos iónicos con los no metales	**3.** Forman compuestos iónicos con los metales y compuestos moleculares (covalentes) con otros no metales
4. Moléculas enlazadas covalentemente; los gases nobles son monoatómicos	**4.** Estado sólido caracterizado por enlace metálico

*Excepto el hidrógeno y el helio.

†Excepto los gases nobles.

Los metaloides exhiben algunas propiedades que son características tanto de los metales como de los no metales. Muchos de los metaloides, como el silicio, germanio y antimonio, actúan como **semiconductores,** que son importantes en los circuitos electrónicos de estado sólido. Los semiconductores son aislantes a baja temperatura, pero se vuelven conductores a temperatura elevada (consulte la sección 13.17). En contraste, la conductividad de los metales disminuye con el incremento de temperatura.

▶ El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre (7.5% en masa).

El aluminio es el menos metálico de los metales y a veces se le clasifica como metaloide, ya que su apariencia es metálica y es un excelente conductor de electricidad.

En capítulos posteriores estudiaremos algunas reacciones químicas de elementos y compuestos y relacionaremos las reacciones con la posición de los elementos en la tabla periódica. Primero, describiremos los arreglos de electrones en los átomos. El conocer estos arreglos no sólo ofrece las bases físicas para la tabla periódica, sino que también explica los enlaces y propiedades químicos.

© Alfred Pasieka/Peter Arnold/Getty Images

Un prisma dispersa la luz blanca en un espectro *continuo*.

Estructura electrónica de los átomos

El modelo atómico de Rutherford es coherente con las pruebas que hasta aquí se han presentado; no obstante, tiene limitaciones importantes. No responde a preguntas tan importantes como: *¿por qué* elementos diferentes tienen propiedades químicas y físicas distintas?, *¿por qué* el enlace químico tiene lugar?, *¿por qué* cada elemento forma compuestos con fórmulas bien definidas?, *¿cómo* pueden los átomos de elementos distintos emitir o absorber luz sólo de colores característicos (como se sabía antes de 1900)?

Para entender mejor, primero debemos aprender más acerca de la distribución de los electrones en los átomos. La teoría de esta distribución se basa en gran parte en el estudio de la luz que emiten o absorben los átomos. A continuación desarrollaremos una imagen detallada de la *configuración electrónica* de diferentes elementos. Conocer esta distribución nos ayudará a entender la tabla periódica y el enlace químico.

4.11 Radiación electromagnética

▶ Un ciclo por segundo también recibe el nombre de *hertz* (Hz) en honor a Heinrich Hertz (1857-1894). Cerca de 1887, Hertz descubrió la radiación electromagnética fuera del intervalo visible y midió su velocidad y longitud de onda.

Las ideas acerca de la distribución de los electrones en los átomos han evolucionado con lentitud. Mucha de la información se ha obtenido de los **espectros de emisión**. Estos son las líneas brillantes, o bandas, que se imprimen en una película fotográfica por acción de radiación que pasó a través de un prisma de vidrio refractor después de ser emitida por átomos excitados eléctrica o térmicamente. Para poder entender la naturaleza de los espectros atómicos, primero describiremos la radiación electromagnética.

Todos los tipos de radiación electromagnética, o energía radiante, pueden describirse en términos de ondas. Para caracterizar cualquier onda, debemos especificar su *longitud de onda* (o su *frecuencia*). A fin de ejemplificar estos términos utilizaremos un tipo conocido de onda: la que se produce sobre la superficie del agua (figura 4.12). El rasgo significativo del movimiento ondulatorio es su naturaleza repetitiva. La **longitud de onda**, λ (letra griega lambda), es la distancia entre dos puntos idénticos adyacentes de la onda, por ejemplo, dos crestas adyacentes. La **frecuencia** es el número de crestas de la onda que pasan por un punto dado por unidad de tiempo, la cual se representa mediante el símbolo ν (letra griega nu) y suele expresarse en ciclos por segundo, o en forma más común 1/s, o s^{-1}. Para una onda que está "viajando" a cierta velocidad, la longitud de onda y la frecuencia se relacionan entre sí por

© Spike Mafford/Photodis/Getty Images

La difracción de la luz blanca por los surcos muy juntos de un disco compacto dispersa la luz en sus colores componentes. La difracción se debe a la interferencia constructiva y destructiva de las ondas de luz.

$$\lambda\nu = \text{velocidad de propagación de la onda} \quad \text{o} \quad \lambda\nu = c \text{ (para la luz)} \quad \text{o}$$
$$\lambda\nu = v \text{ (para las demás ondas)}$$

En consecuencia, la longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales entre sí. Para la misma velocidad de onda, longitudes de onda más cortas corresponden a frecuencias más altas.

En las ondas de agua, es la superficie del agua la que cambia en forma repetitiva. En una cuerda de violín en vibración, es el desplazamiento de cualquier punto sobre la cuerda.

La radiación electromagnética es una forma de energía que se compone de campos eléctricos y magnéticos que varían de manera repetitiva (figura 4.13). La radiación electromagnética más obvia para nosotros es la luz visible. Sus longitudes de onda van de más o menos 4.0×10^{-7} m (violeta) a 7.5×10^{-7} m (roja). En términos de frecuencias, este intervalo va de aproximadamente 7.5×10^{14} Hz (violeta) a 4.0×10^{14} Hz (roja).

Isaac Newton (1642-1727) fue el primero en registrar la separación de la luz solar en sus colores componentes al permitir el paso de luz a través de un prisma de vidrio. Dado que la luz solar (luz blanca) posee todas las longitudes de onda de la luz visible, ésta da el **espectro continuo** que se observa en un arcoíris (figura 4.14a). La luz visible sólo representa a un segmento muy estrecho del espectro de radiación electromagnética (figura 4.14b). Además de todas las longitudes de onda de la luz visible, la luz solar también se compone de radiación de longitud de onda más corta (ultravioleta) y de radiación de longitud de onda más larga (infrarroja). El ojo humano no detecta a ninguna de ellas. Ambas pueden detectarse y registrarse por medios fotográficos o mediante detectores diseñados para este fin. Muchos otros tipos de radiación conocidos son simplemente radiación electromagnética de longitudes de onda corta o larga.

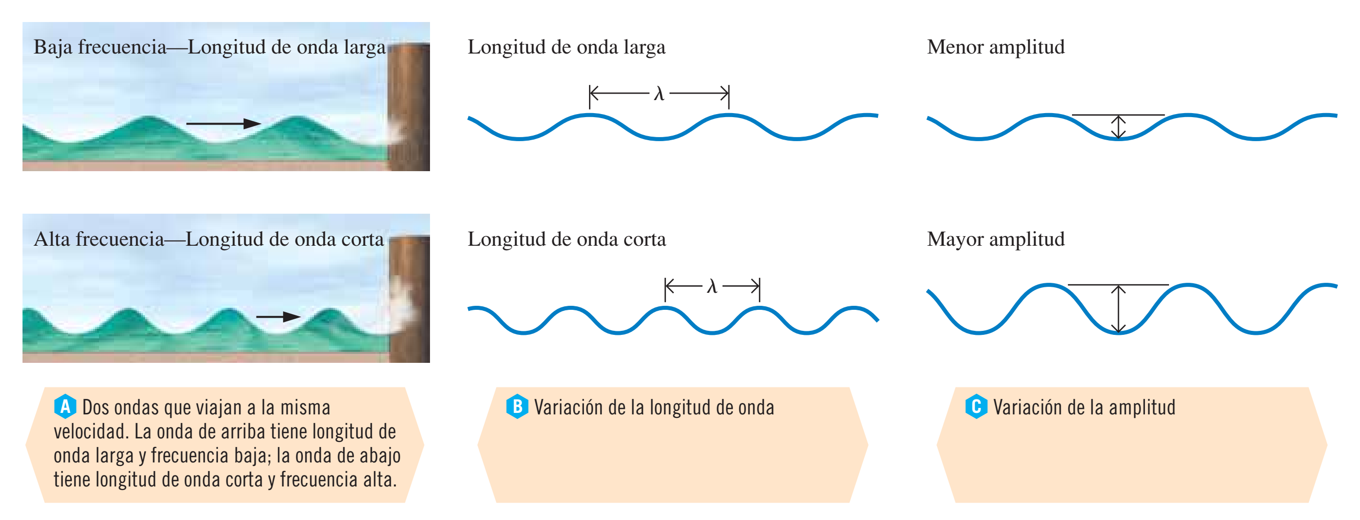


Figura 4.12 Ilustración de la longitud de onda y frecuencia de las ondas de agua. La distancia entre dos puntos idénticos cualesquiera, como las crestas, es la longitud de onda, λ. Podemos medir la frecuencia, ν, de la onda si observamos con cuánta frecuencia sube y baja en un punto fijo de su trayectoria —por ejemplo, en un poste— o con cuánta frecuencia las crestas chocan contra el poste.

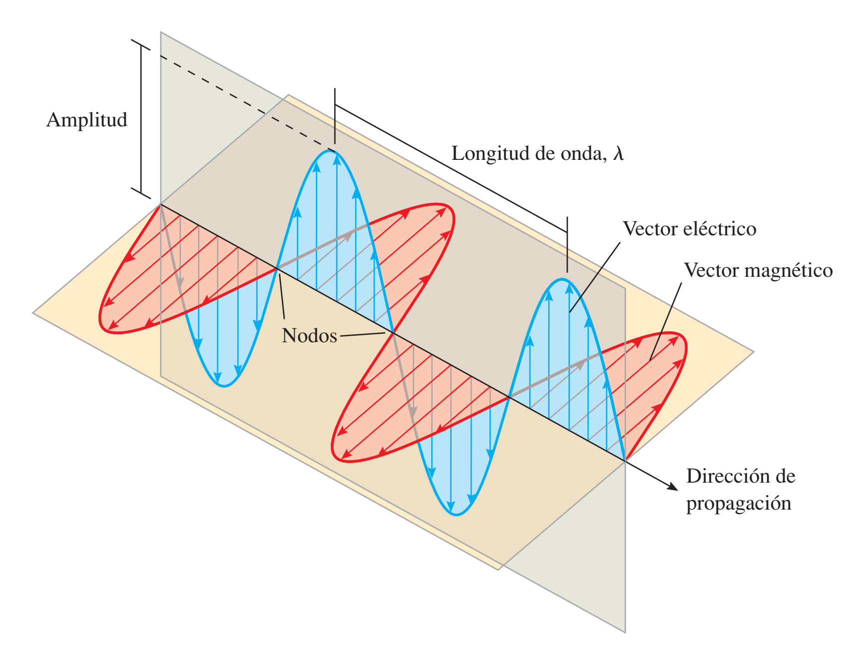
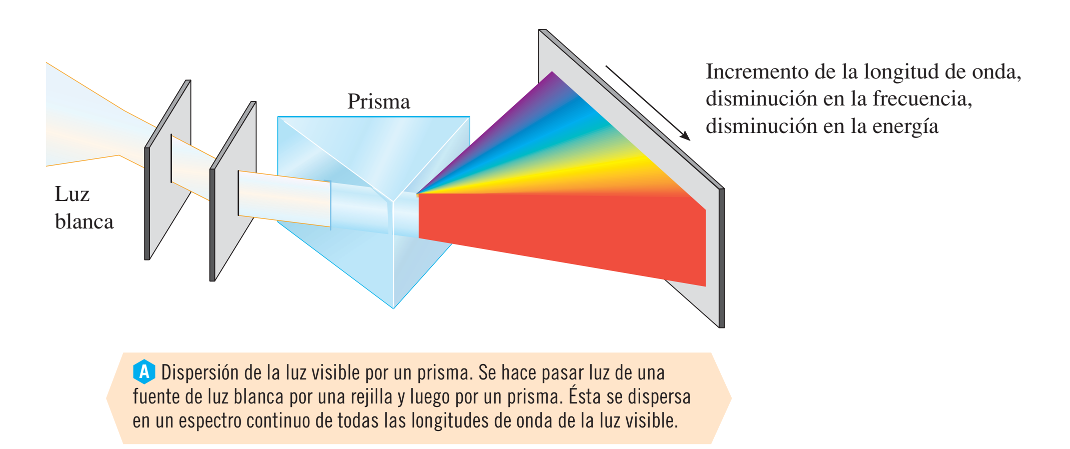
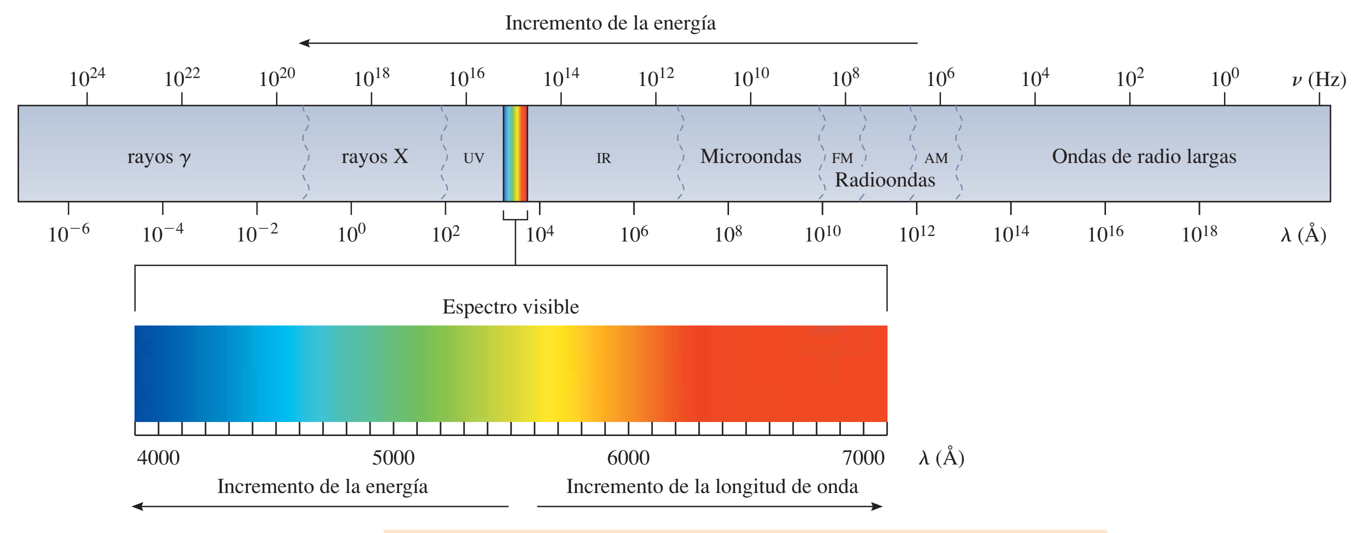


Figura 4.13 Todas las formas de radiación, entre ellas la luz visible, se componen de campos eléctricos y magnéticos que varían en forma repetitiva de modo perpendicular entre sí. Un haz más intenso corresponde a una amplitud mayor de los campos eléctrico y magnético. Esta combinación de ondas se desplaza en la dirección en que viaja el haz de luz, semejante a las ondas del agua en la figura 4.12.



A Dispersión de la luz visible por un prisma. Se hace pasar luz de una fuente de luz blanca por una rejilla y luego por un prisma. Ésta se dispersa en un espectro continuo de todas las longitudes de onda de la luz visible.



B La luz visible sólo compone una porción muy pequeña del espectro electromagnético. La mayor parte de la radiación electromagnética posee longitudes de onda corta y larga que nuestros ojos pueden detectar. En la parte superior aparecen los intervalos aproximados del espectro electromagnético a escala logarítmica. En la parte inferior se muestra la región visible a mayor escala. Advierta que la longitud de onda aumenta conforme disminuye la frecuencia.

Figura 4.14 Espectro electromagnético.

© Bentham/Corbis

Sir Isaac Newton, uno de los gigantes de la ciencia. Es probable que haya oído hablar de él por su teoría de la gravitación universal. Además, hizo contribuciones enormes para entender muchos otros aspectos de la física, entre ellos la naturaleza y comportamiento de la luz, óptica y leyes del movimiento. Se le otorga el crédito por el descubrimiento del cálculo diferencial y de las expansiones en series infinitas.

En el vacío, la velocidad de la radiación electromagnética, c, es igual para todas las longitudes de onda: 2.99792458×10^8 m/s. La relación entre la longitud de onda y la frecuencia de la radiación electromagnética, con c redondeada a tres cifras significativas, es

$$\lambda\nu = c = 3.00 \times 10^8 \text{ m/s (o 186 000 millas/s)}$$

Ejemplo 4.4 Longitud de onda de la luz

La frecuencia de la luz cercana a la parte media de la región ultravioleta del espectro de radiación electromagnética es de 2.73×10^{16} s^{-1}. La luz amarilla cercana a la mitad de la región visible del espectro tiene una frecuencia de 5.26×10^{14} s^{-1}. Calcule la longitud de onda de estas dos frecuencias de la luz.

Estrategia

La longitud y la frecuencia son inversamente proporcionales entre sí, $\lambda\nu = c$. Despejamos λ de esta relación y calculamos las longitudes de onda.

Respuesta

(luz ultravioleta) $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{2.73 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}} = 1.10 \times 10^{-8}\ \text{m}\ (1.10 \times 10^2\ \text{Å})$

(luz amarilla) $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.00 \times 10^8\ \text{m} \cdot \text{s}^{-1}}{5.26 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}} = 5.70 \times 10^{-7}\ \text{m}\ (5.70 \times 10^3\ \text{Å})$

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

La longitud de onda y la frecuencia son inversamente proporcionales entre sí. Por lo tanto, la radiación con la frecuencia más alta (ultravioleta) tiene la longitud de onda más corta.

Hemos descrito a la luz en términos de su comportamiento ondulatorio. En ciertas condiciones, es posible describirla considerando que se compone de *partículas*, o **fotones**. Con base en las ideas que presentó Max Planck (1858-1947) en 1900, cada fotón de luz posee una cantidad específica (un **cuanto**) de energía. La cantidad de energía que posee un fotón depende de la frecuencia de la luz. La energía de un fotón de luz viene dada por la ecuación de Planck

$$E = h\nu \qquad \text{o} \qquad E = \frac{hc}{\lambda}$$

donde h es la constante de Planck, $6.62606896 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s}$, y ν es la frecuencia de la luz. Por lo tanto, la energía es directamente proporcional a la frecuencia. En el ejemplo 4.5 se utiliza la ecuación de Planck para demostrar que un fotón de luz ultravioleta tiene más energía que uno de luz amarilla.

Ejemplo 4.5 Energía de la luz

En el ejemplo 4.4 calculamos la longitud de onda de luz ultravioleta de frecuencia $2.73 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}$ y la de luz amarilla de frecuencia $5.26 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}$. Calcule en joules la energía de un fotón de cada frecuencia y compare estos fotones calculando la relación entre sus energías.

Estrategia

Utilizamos la frecuencia para calcular el fotón de energía a partir de la relación $E = h\nu$. Luego calculamos la relación que se pide.

Respuesta

(luz ultravioleta) $E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(2.73 \times 10^{16}\ \text{s}^{-1}) = 1.81 \times 10^{-17}\ \text{J}$

(luz amarilla) $E = h\nu = (6.626 \times 10^{-34}\ \text{J} \cdot \text{s})(5.26 \times 10^{14}\ \text{s}^{-1}) = 3.49 \times 10^{-19}\ \text{J}$

(Puede verificar estas respuestas calculando en forma directa las energías a partir de las longitudes de onda mediante la ecuación $E = hc/\lambda$).

Ahora, comparamos la energía de estos dos fotones.

$$\frac{E_{\text{UV}}}{E_{\text{amarilla}}} = \frac{1.81 \times 10^{-17}\ \text{J}}{3.49 \times 10^{-19}\ \text{J}} = 51.9$$

Un fotón de luz cercano a la mitad de la región ultravioleta tiene 51 veces más energía que la de uno cercano a la mitad de la región visible. La energía del fotón es proporcional a la frecuencia, de tal manera que la luz con la frecuencia más alta (ultravioleta) tiene los fotones de más alta energía.

Ahora debe resolver el ejercicio 55.

▶ Ésta es una razón por la que la luz ultravioleta (UV) daña la piel con más rapidez que la luz visible. Otra razón es que muchos de los compuestos orgánicos de la piel absorben luz UV con más facilidad que la luz visible. Para muchas moléculas orgánicas de importancia biológica, un solo fotón de luz ultravioleta tiene suficiente energía para romper un enlace químico, lo que produce fragmentos moleculares muy dañinos y altamente reactivos.

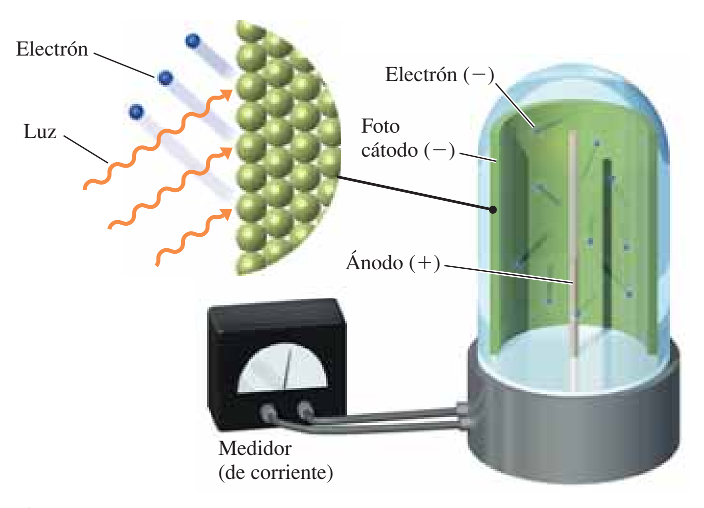


Figura 4.15 Efecto fotoeléctrico. Cuando se hace incidir la radiación electromagnética de suficiente energía mínima sobre una superficie metálica (electrodo negativo o cátodo) dentro de un tubo al vacío, los electrones son expulsados del metal, generando así una corriente eléctrica. La corriente aumenta cuando se incrementa la intensidad de la radiación.

4.12 Efecto fotoeléctrico

Un fenómeno que no se había explicado de manera satisfactoria con la teoría ondulatoria de la luz era el **efecto fotoeléctrico**. El aparato para mostrar el efecto fotoeléctrico se muestra en la figura 4.15. El electrodo negativo (cátodo) dentro del tubo al vacío es de un metal puro, como el cesio. Cuando la luz de energía suficiente incide sobre el metal, los electrones son expulsados de su superficie. Entonces se dirigen hacia el electrodo positivo (ánodo) y forman una corriente que fluye por el circuito. A continuación se mencionan dos observaciones importantes.

1. Los electrones son expulsados sólo si la luz tiene una longitud de onda suficientemente corta (con energía suficientemente alta), sin importar el tiempo de exposición o la brillantez de la luz. Este límite de la longitud de onda es diferente para metales distintos.
2. Si la energía del fotón de luz es lo suficientemente alta para comenzar el efecto fotoeléctrico, el número de electrones emitidos por segundo (la corriente) aumenta conforme se incrementa la brillantez (intensidad) de la luz. La cantidad de corriente no depende de la longitud de onda (color) de la luz utilizada después de que se alcanza la mínima energía del fotón necesaria para iniciar el efecto fotoeléctrico.

▶ La intensidad de la luz es la brillantez de la misma. En términos de ondas, está relacionada con la amplitud de las ondas de luz. En términos de fotones, es el número de fotones que incide sobre el objetivo.

Según la teoría clásica, la luz de baja energía debe hacer que fluya la corriente si el metal se irradia por tiempo suficiente. Los electrones deben acumular energía y, cuando tienen la cantidad suficiente, son expulsados de la superficie de los átomos metálicos. Según la teoría anterior, si la luz se hace más energética, entonces debe incrementarse la corriente sin importar si la intensidad de luz se mantiene igual. Este *no* es el caso.

Albert Einstein (1879-1955) dio respuesta al problema. En 1905 amplió la idea de Planck de que la luz se comportaba como si estuviera constituida por *fotones*, cada uno con una cantidad dada de energía (un cuanto). Según Einstein, cada fotón puede transferir toda su energía a un electrón durante una colisión. Cuando decimos que la intensidad de la luz aumenta, significa que se incrementa el número de fotones que incide sobre cierta área por segundo. La imagen que ahora tenemos es la de una partícula de luz que choca con un electrón cerca de la superficie metálica y que transfiere su energía al electrón. Si esa energía es igual o mayor que la cantidad necesaria para liberar al electrón, éste puede escapar para unirse a la corriente fotoeléctrica. Por esta explicación, Einstein recibió el premio Nobel de física en 1921.

© ilian studio/Alamy

El sensor para cada "píxel" en una cámara digital es un dispositivo fotoeléctrico diminuto. En los sensores fotoeléctricos que abren las puertas de un supermercado o de un ascensor se utiliza este efecto.

4.13 Espectros atómicos y átomo de Bohr

Los sólidos incandescentes ("al rojo vivo" o "al blanco vivo"), los líquidos y los gases a alta presión generan espectros continuos. Sin embargo, cuando se hace pasar una corriente eléctrica

a través de un gas en un tubo al vacío a presiones muy bajas, la luz que emite el gas puede dispersarse con un prisma en líneas distintas (figura 4.16a). El **espectro de emisión** resultante se describe como *espectro de líneas brillantes*. Las líneas pueden registrarse fotográficamente y la longitud de onda de la luz que produce cada línea puede calcularse según la posición de dicha línea en la fotografía.

En forma semejante, podemos dirigir un haz de luz blanca (constituida por una distribución continua de longitudes de onda) a través de un gas y analizar el rayo de luz que emerge. Sólo encontraremos que se absorben ciertas longitudes de onda (figura 4.16b). Las longitudes de onda que se absorbieron en este **espectro de absorción** son iguales a las que se emitieron en el experimento de emisión. Cada línea espectral corresponde a una longitud de onda específica de luz y, por consiguiente, a una cantidad específica de energía absorbida o emitida. Cada elemento exhibe su propia serie característica de líneas en sus espectros de emisión o absorción (figura 4.17). Estos espectros sirven como "huellas dactilares" que nos permiten identificar elementos presentes en una mezcla, aun de trazas de ellos.

Ejemplo 4.6 Energía de la luz

En el espectro de emisión del hidrógeno se observa una línea verde de longitud de onda de 4.86×10^{-7} m. Calcule la energía de un fotón de esta luz verde.

Estrategia

Conocemos la longitud de onda de la luz y calculamos su frecuencia; por lo tanto, podemos calcular también la energía de cada fotón.

Respuesta

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s})(3.00 \times 10^{8}\,\text{m/s})}{(4.86 \times 10^{-7}\,\text{m})} = 4.09 \times 10^{-19}\,\text{J/fotón}$$

NALICE

Tenga cuidado con las conversiones de unidades en cálculos como este.

Para apreciar mejor la cantidad de energía involucrada, calcularemos la energía total, en kJ, que emitiría una mol de átomos. (Cada átomo emite un fotón.)

$$\frac{?\ \text{kJ}}{\text{mol}} = 4.09 \times 10^{-19}\,\frac{\text{J}}{\text{átomo}} \times \frac{1\ \text{kJ}}{1 \times 10^{3}\ \text{J}} \times \frac{6.02 \times 10^{23}\ \text{átomos}}{\text{mol}} = 2.46 \times 10^{2}\ \text{kJ/mol}$$

Con este cálculo se demuestra que cuando cada átomo de una mol de átomos de hidrógeno emite luz de longitud de onda de 4.86×10^{-7} m, la mol de átomos pierde 246 kJ de energía como luz verde. (Esta energía sería suficiente para mantener encendido un foco de 100 watts durante más de 40 minutos.)

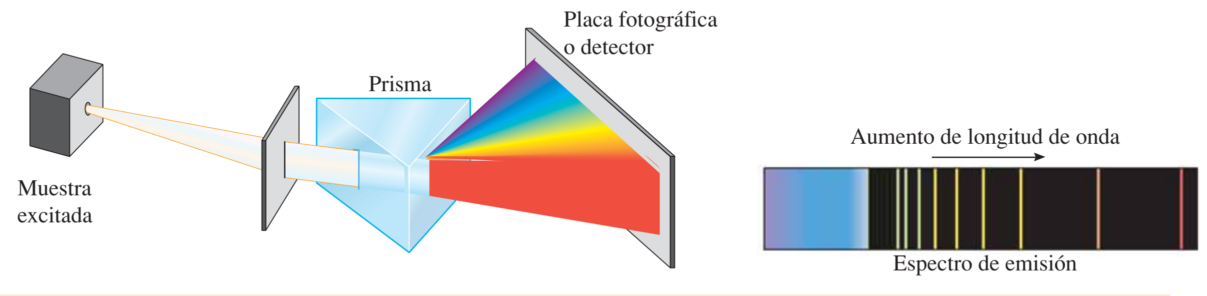
Ahora debe resolver los ejercicios 56 y 58.

Cuando se hace pasar corriente eléctrica a través de hidrógeno gaseoso a presión muy baja, se produce un espectro con varias series de líneas. Muchos científicos estudiaron estas líneas. A fines del siglo XIX, Johann Balmer (1825-1898) y Johannes Rydberg (1854-1919) demostraron que las longitudes de onda de líneas del espectro del hidrógeno pueden relacionarse mediante la ecuación matemática:

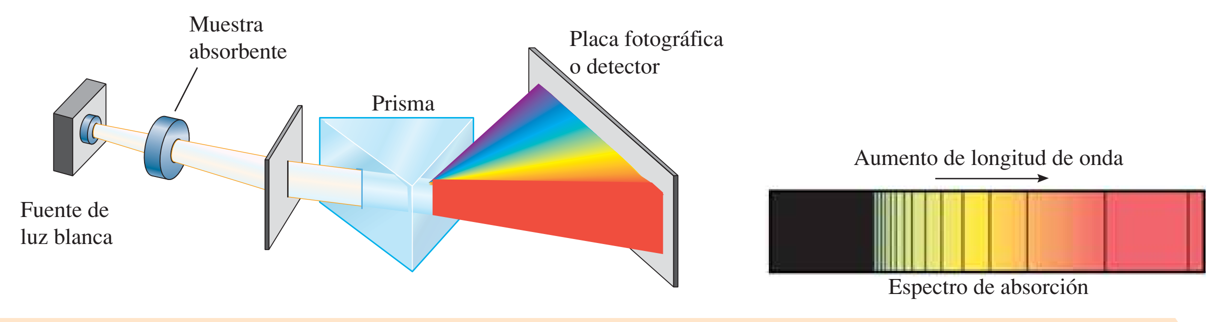
$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Aquí R es igual a $1.097 \times 10^{7}\ \text{m}^{-1}$ y recibe el nombre de constante de Rydberg. Las n son enteros positivos y n_1 es menor que n_2. Se derivó la ecuación de Balmer-Rydberg a partir de numerosas observaciones y no a partir de la teoría; por lo tanto, se trata de una ecuación empírica.

En 1913, Niels Bohr (1885-1962), un físico danés, dio una explicación a las observaciones de Balmer y Rydberg. Escribió ecuaciones que describían al electrón del átomo de hidrógeno girando en un conjunto discreto de órbitas circulares alrededor de su núcleo. También incluyó el supuesto de que la energía electrónica está *cuantizada*, lo cual significa que sólo son posibles ciertos valores de energía electrónica.

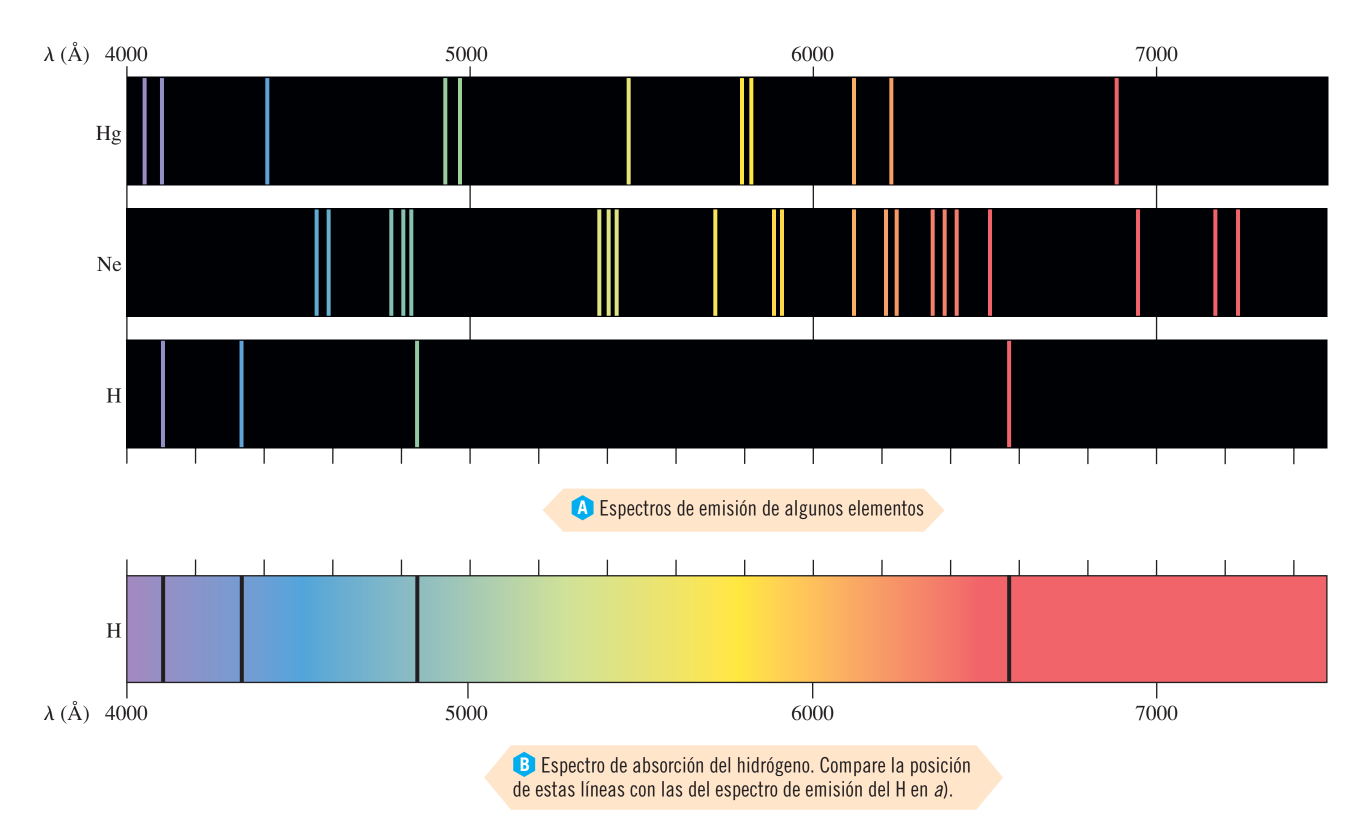


A *Emisión atómica.* La luz que emite una muestra de átomos de hidrógeno excitados (o de cualquier otro elemento) puede hacerse pasar a través de un prisma y separarse en longitudes de onda distintas. Así, un espectro de emisión, que es un registro fotográfico de longitudes de onda separadas, recibe el nombre de espectro de líneas. Cualquier muestra de tamaño razonable contiene un número enorme de átomos. Aunque un solo átomo puede encontrarse sólo en un estado excitado a la vez, el conjunto de átomos contiene muchos estados excitados posibles. La luz emitida mientras estos átomos pasan a estados de energía menores es la responsable del espectro.



B *Absorción atómica.* Cuando se hace pasar luz blanca a través de hidrógeno no excitado y luego a través de una rejilla y un prisma, la luz transmitida carece de intensidad a las mismas longitudes de onda que las emitidas en el inciso *a*). El espectro de absorción que se registra es también un espectro de líneas y el negativo fotográfico del espectro de emisión.

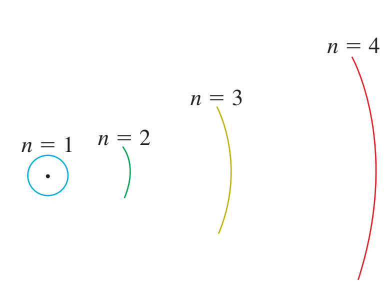
Figura 4.16

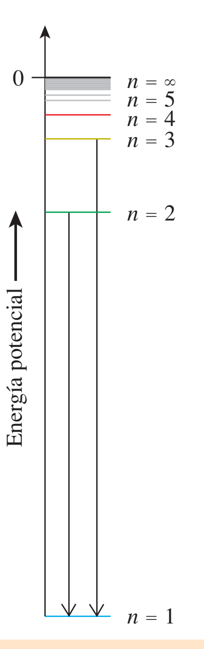


A Espectros de emisión de algunos elementos

B Espectro de absorción del hidrógeno. Compare la posición de estas líneas con las del espectro de emisión del H en *a*).

Figura 4.17 Espectros atómicos en la región visible para algunos elementos. En la figura 4.16 se muestra la forma en que se generan dichos espectros.





© Corbis Flirt/Alamy

Los rayos que se producen en las tormentas eléctricas y la luz que se genera en los tubos de gas neón son dos ejemplos conocidos de luz visible producida por transiciones electrónicas.

A Radio de las primeras cuatro órbitas de Bohr del átomo de hidrógeno. El punto del centro representa a la posición nuclear. El radio de cada órbita es proporcional a n^2; por lo tanto, las órbitas se espacian cada vez más conforme aumenta el valor de n. La relación entre estos cuatro radios es de 1:4:9:16.

B Valores relativos de las energías asociadas con algunos niveles de energía de Bohr del átomo de hidrógeno. Por convención, la energía potencial del electrón se define como cero cuando éste se encuentra a una distancia infinita del núcleo. Toda distribución más estable tendrá una energía potencial menor (más estable). El espaciamiento energético entre órbitas es cada vez menor a medida que aumenta el valor de n. Para valores muy grandes de n, los niveles de energía se encuentran tan cerca uno de otro que forman un continuo. Algunas transiciones electrónicas posibles que corresponden a líneas en el espectro de emisión del hidrógeno se muestran con flechas. Las transiciones en la dirección opuesta representan a las líneas en el espectro de absorción. El mayor *cambio* de energía ocurre cuando un electrón salta entre $n = 1$ y $n = 2$; un cambio de energía considerablemente menor ocurre cuando el electrón salta entre $n = 3$ y $n = 4$.

Figura 4.18

ANALICE

Recuerde que las órbitas se separan más conforme *n* se incrementa; sin embargo, sus energías se acercan.

Esto lo llevó a sugerir que los electrones sólo pueden ocupar ciertas órbitas discretas y que estos absorben o emiten energía en cantidades definidas conforme se desplazan de una órbita a otra. En consecuencia, cada órbita corresponde a un *nivel de energía* definido del electrón. Cuando un electrón pasa de un estado de baja energía a uno de alta, éste absorbe una cantidad definida (cuantizada) de energía. Cuando un electrón regresa al nivel de energía original, emite exactamente la misma cantidad de energía que absorbió al ir del nivel bajo de energía al de mayor energía. En la figura 4.18 se ilustran en forma esquemática estas transiciones. Los valores de n_1 y n_2 de la ecuación de Balmer-Rydberg identifican los niveles bajo y alto, respectivamente, de dichas transiciones electrónicas.

ALGO MÁS

Teoría de Bohr y la ecuación de Balmer-Rydberg

A partir de ecuaciones matemáticas que describen las órbitas del átomo de hidrógeno, junto con el supuesto de la cuantización de la energía, Bohr pudo determinar dos aspectos importantes de cada órbita permitida:

1. *Dónde* puede estar el electrón respecto del núcleo; esto es, el radio, r, de la órbita circular. Éste está dado por

$$r = n^2 a_0$$

▶ *Nota:* r es proporcional a n^2. A un valor grande de n le corresponde un valor grande de r, donde el electrón está más alejado del núcleo.

▶ *Nota:* E es proporcional a $-\frac{1}{n^2}$. Valores altos de n corresponden a energías más altas (menos negativas), con el electrón menos estable.

▶ Definimos la energía potencial de una serie de partículas con carga cero cuando éstas están separadas infinitamente.

donde n es un entero positivo (1, 2, 3,...) que indica qué órbita se está describiendo y a_0 es el *radio de Bohr*. Bohr pudo calcular el valor de a_0 a partir de una combinación de la constante de Planck, la carga del electrón y la masa del electrón como

$$a_0 = 5.292 \times 10^{-11}\ \text{m} = 0.5292\ \text{Å}$$

2. *Cuán estable* puede estar el electrón en esa órbita —esto es, su energía potencial, E. Ésta viene dada por

$$E = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2}\right) = -\frac{2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}}{n^2}$$

donde h es la constante de Planck, m la masa del electrón y los demás símbolos tienen el mismo significado que se dio antes. E es siempre negativa cuando el electrón forma parte del átomo; $E = 0$ cuando el electrón está, por completo, fuera del átomo (n = infinito).

En la figura 4.19 aparecen los resultados de evaluar estas ecuaciones para algunos de los valores posibles de n (1, 2, 3,...). Cuanto más grande es el valor de n, tanto más alejada del núcleo está la órbita que se está describiendo y el radio de esta órbita crece conforme aumenta el *cuadrado de n*. A medida que n aumenta, n^2 aumenta y $1/n^2$ disminuye y, en consecuencia, se incrementa la energía electrónica (se vuelve menos negativa y su magnitud disminuye). La energía potencial electrónica de las órbitas más alejadas del núcleo es mayor (menos negativa —el electrón está en un nivel de energía *más alto* o en un estado menos estable). Al irse alejando del núcleo, las órbitas permitidas están más separadas en cuanto a distancia, pero más cercanas en energía. Consideremos los dos límites posibles de estas ecuaciones. Un límite es cuando $n = 1$; esto describe al electrón a la distancia más pequeña posible del núcleo y a su energía mínima (la más negativa), esto es, en su posición más estable. El otro límite corresponde a valores muy grandes de n, esto es, conforme n tiende al infinito. A medida que se acerca a este límite, el electrón está muy alejado del núcleo o de hecho fuera del átomo; la energía potencial es la más alta posible, tendiendo a cero: ésta es la posición menos estable.

Cada línea del espectro de emisión representa la *diferencia de energía* entre dos niveles energéticos permitidos del electrón. Cuando el electrón pasa del nivel de energía n_2 al nivel de energía n_1, la diferencia de energía se libera como un solo fotón. La energía de este fotón puede calcularse mediante la ecuación de Bohr como sigue.

$$E\ \text{del fotón} = E_2 - E_1 = \left(-\frac{2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}}{n_2^2}\right) - \left(-\frac{2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}}{n_1^2}\right)$$

Sacando como factor común 2.180×10^{-18} J y reordenando, se obtiene

$$E\ \text{del fotón} = 2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

La ecuación de Planck, $E = hc/\lambda$, relaciona la energía entre el fotón y la longitud de onda de la luz, de modo que

$$\frac{hc}{\lambda} = 2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

Despejando $1/\lambda$, se obtiene

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2.180 \times 10^{-18}\ \text{J}}{hc}\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

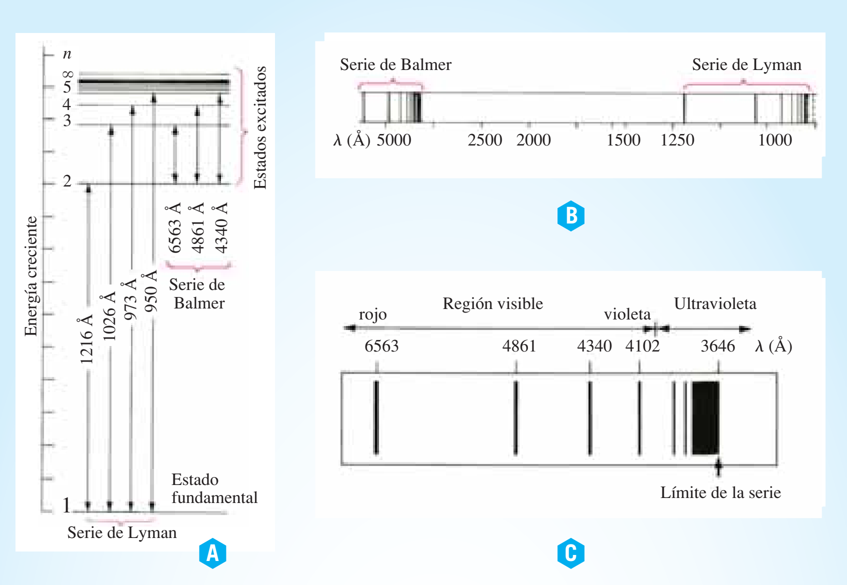


Figura 4.19 *a*) Niveles de energía que ocupa el electrón de un átomo de hidrógeno y algunas de las transiciones que causan el espectro de emisión del hidrógeno. Los números de las líneas verticales muestran la longitud de onda de la luz emitida cuando el electrón desciende a un nivel de energía más bajo. (Cuando el electrón es promovido al nivel de energía superior, absorbe luz de la misma longitud de onda.) La diferencia de energía entre dos niveles dados es exactamente igual para todos los átomos de hidrógeno, de modo que corresponde a una longitud de onda específica y a una línea específica del espectro de emisión del átomo de hidrógeno. En una muestra dada, algunos átomos de hidrógeno podrían tener sus electrones excitados en el nivel $n = 2$. Algunos de estos electrones podrían descender al nivel $n = 1$ y emitir la *diferencia* de energía en forma de luz (transición 1216 Å). Otros átomos de hidrógeno podrían tener sus electrones excitados en el nivel $n = 3$; en forma subsecuente, algunos podrían descender al nivel $n = 1$ (transición 1026 Å). Debido a que la energía de los niveles de energía superiores se va reduciendo cada vez más, las *diferencias* de energía entre transiciones sucesivas se vuelven cada vez más pequeñas. Las líneas del espectro de emisión se van acercando cada vez más y, al final, terminan en un continuo, esto es, una serie de líneas tan cercanas entre sí que resultan indistinguibles. *b*) Espectro de emisión del hidrógeno. A la serie de líneas que genera el electrón al descender al nivel $n = 1$ se le da el nombre de *serie de Lyman*; corresponden a la región ultravioleta. La transición en la que el electrón desciende al nivel $n = 2$ genera también una serie de líneas semejante en la región visible del espectro y recibe el nombre de *serie de Balmer*. No se muestran las series que comprenden las transiciones a niveles de energía con valores altos de *n*. *c*) La serie de Balmer se muestra a escala expandida. La línea a 6563 Å (transición $n = 3 \rightarrow n = 2$) es mucho más intensa que la línea a 4861 Å (transición $n = 4 \rightarrow n = 2$) debido a que la primera transición ocurre con mucho más frecuencia que la segunda. Las líneas sucesivas del espectro van perdiendo intensidad conforme se va llegando al límite de la serie, ya que las transiciones que corresponden a estas líneas son menos probables.

El físico danés Niels Bohr fue uno de los científicos más influyentes del siglo XX. Al igual que muchos otros científicos de su época, trabajó un tiempo en Inglaterra con J. J. Thomson y más tarde con Ernest Rutherford. Durante ese periodo, comenzó a desarrollar las ideas que lo llevaron a publicar su explicación de los espectros atómicos y su teoría de la estructura atómica, por la cual recibió el premio Nobel en 1922. Después de huir de los nazis de Dinamarca a Suecia en 1943, ayudó a planear la huida de cientos de judíos daneses del régimen hitleriano. Poco después viajó a Estados Unidos, donde, hasta 1945, trabajó con otros científicos en Los Álamos, Nuevo México, en la creación de la bomba atómica. Desde entonces y hasta su muerte, en 1962, colaboró en el desarrollo del uso de la energía atómica para fines pacíficos.

Al comparar esta ecuación con la de Balmer-Rydberg, Bohr demostró que la constante de Rydberg equivale a 2.180×10^{-18} J/*hc*. Con los valores de *h* y *c* podemos obtener el mismo valor, 1.097×10^{7} m^{-1}, sólo por medios empíricos. Por otra parte, Bohr demostró el significado físico de los dos números enteros n_1 y n_2; estos representan los dos estados energéticos entre los que la transición tiene lugar y, mediante este enfoque, Bohr pudo utilizar las constantes fundamentales para calcular las longitudes de onda de las líneas observadas en el espectro de emisión del hidrógeno. De esta forma, la aplicación de la idea de Bohr sobre la cuantización de la energía al electrón en un átomo dio respuesta al problema con cien años de antigüedad respecto de los colores discretos observados en los espectros de emisión y de absorción.

Diversos metales emiten colores definidos de luz visible cuando se calientan a una temperatura suficientemente alta (prueba de la llama). Ésta es la base de los fuegos artificiales, en los cuales se emplean sales de distintos metales como estroncio (rojo), bario (verde) y cobre (azul) para producir bellos colores.

Ahora aceptamos el hecho de que los electrones sólo ocupan ciertos niveles de energía en los átomos. En casi todos estos, algunas de las diferencias de energía entre niveles corresponden a la energía de la luz visible. Así, los colores asociados a las transiciones energéticas en dichos elementos pueden ser observados por el ojo humano.

Aunque la teoría de Bohr explicaba en forma satisfactoria los espectros del hidrógeno y de otras especies que tienen un electrón (He^+, Li^{2+}, etc.), las longitudes de onda en los espectros observados para especies más complejas no podían calcularse. Arnold Sommerfeld (1868-1951) modificó en 1916 el supuesto de Bohr acerca de las órbitas circulares y las imaginó como elípticas. Aun así, el enfoque de Bohr estaba destinado a fracasar, debido a que modificó la mecánica clásica para resolver un problema que no podía resolverse con la mecánica clásica. Fue una solución inventada. Esta falla de la mecánica clásica dio pie al desarrollo de una nueva física, la mecánica cuántica, para el tratamiento de partículas pequeñas; no obstante, la teoría de Bohr introdujo la idea de que sólo son posibles ciertos niveles de energía, que dichos niveles se describen mediante números cuánticos que sólo pueden tener ciertos valores permitidos y que los números cuánticos indican algo acerca de la estabilidad de los electrones que ocupan esos niveles de energía. Las ideas de la teoría atómica moderna reemplazaron a la teoría original de Bohr. Sin embargo, el logro de mostrar un vínculo entre la distribución electrónica y la descripción empírica de Balmer y Rydberg sobre la absorción de luz y de haber establecido la cuantización de la energía electrónica constituyó una etapa muy importante en la comprensión de la estructura atómica.

Dos preguntas importantes quedaron sin contestar acerca de los electrones en los átomos: 1) ¿cómo están distribuidos los electrones en los átomos? y 2) ¿cómo se comportan estos electrones? Ahora contamos con los antecedentes para considerar la forma en que la teoría atómica moderna da respuesta a estas preguntas.

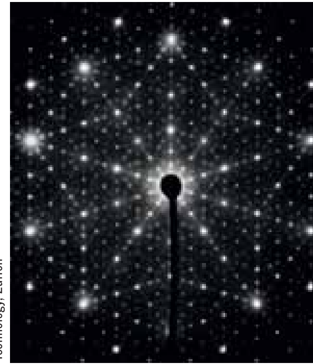
4.14 Naturaleza ondulatoria del electrón

▶ Debe tener cuidado en distinguir la letra v, que representa a la velocidad, de la letra griega ni, ν, que representa a la frecuencia (consulte la sección 4.10).

La idea de Einstein de que la luz podía exhibir propiedades tanto de ondas como de partículas condujo a Louis de Broglie (1892-1987) a pensar que las partículas muy pequeñas, como los electrones, también podían exhibir, en ciertas condiciones, propiedades ondulatorias. En su tesis doctoral, en 1925, de Broglie predijo que una partícula de masa m y velocidad v debería tener una longitud de onda asociada a ella. El valor numérico de esta longitud de onda de De Broglie está dado por

$$\lambda = h/mv \text{ (donde } h \text{ es la constante de Planck)}$$

Dos años después de la predicción de De Broglie, C. Davisson (1882-1958) y L. H. Germer (1896-1971) demostraron en los Laboratorios Telefónicos Bell que un cristal de níquel difractaba electrones. Este comportamiento es una característica importante de las ondas. Esto demostró en forma concluyente que los electrones tienen propiedades ondulatorias. Davisson y Germer encontraron que la longitud de onda asociada con electrones de energía conocida fue exactamente lo que predijo de Broglie. Se han efectuado experimentos de difracción exitosos con otras partículas, como los neutrones.



Los científicos que se dedican a la ciencia de los materiales estudian los patrones de difracción electrónica para aprender acerca de la superficie de los sólidos.

Ejemplo 5.7 Ecuación de De Broglie

a) Calcule la longitud de onda en metros de un electrón que viaja a 1.24×10^7 m/s. La masa del electrón es de 9.11×10^{-28} g.

b) Calcule la longitud de onda de una pelota de béisbol cuya masa es de 5.25 oz y viaja a 92.5 mi/h. Recuerde que 1 joule = 1 kg · m²/s².

Estrategia

En cada cálculo utilizaremos la ecuación de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

donde

$$h \text{ (constante de Planck)} = 6.626 \times 10^{-34}\,\text{J}\cdot\text{s} \times \frac{1\,\dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2}}{1\,\text{J}}$$

$$= 6.626 \times 10^{-34}\,\frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}}$$

Para que las unidades sean consistentes, la masa debe expresarse en kilogramos. En el inciso *b*), la velocidad también debe convertirse a metros por segundo.

Respuesta

***a*)**

$$m = 9.11 \times 10^{-28}\,\text{g} \times \frac{1\,\text{kg}}{1000\,\text{g}} = 9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg}$$

Sustituyendo en la ecuación de De Broglie,

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}}}{(9.11 \times 10^{-31}\,\text{kg})\left(1.24 \times 10^7\,\dfrac{\text{m}}{\text{s}}\right)} = 5.87 \times 10^{-11}\,\text{m}$$

Aunque esta longitud de onda parece ser muy corta, es semejante al espaciamiento entre átomos en muchos cristales. Al incidir sobre un cristal, un haz de estos electrones da lugar a patrones de difracción medibles.

***b*)**

$$m = 5.25\,\text{oz} \times \frac{1\,\text{lb}}{16\,\text{oz}} \times \frac{1\,\text{kg}}{2.205\,\text{lb}} = 0.149\,\text{kg}$$

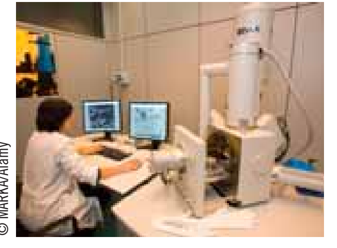
$$v = \frac{92.5\,\text{millas}}{\text{h}} \times \frac{1\,\text{h}}{3600\,\text{s}} \times \frac{1.609\,\text{km}}{1\,\text{milla}} \times \frac{1000\,\text{m}}{1\,\text{km}} = 41.3\,\frac{\text{m}}{\text{s}}$$

Ahora sustituimos en la ecuación de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.626 \times 10^{-34}\,\dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}}}{(0.149\,\text{kg})\left(41.3\,\dfrac{\text{m}}{\text{s}}\right)} = 1.08 \times 10^{-34}\,\text{m}$$

Esta longitud de onda es demasiado corta como para poder medirse. Recuerde que el diámetro atómico es del orden de 10^{-10} m, el cual es mayor 24 potencias de diez que la "longitud de onda" de la pelota de béisbol.

Ahora debe resolver el ejercicio 76.



© MARKA/Alamy

Microscopio electrónico moderno.

De los resultados del ejemplo 4.7, puede advertir que las partículas del mundo subatómico se comportan de manera muy diferente de los objetos macroscópicos que conocemos. Para hablar del comportamiento de los átomos y sus partículas debemos hacer a un lado los conceptos macroscópicos de la materia y debemos estar dispuestos a imaginar un mundo nuevo y propiedades desconocidas, como la capacidad de actuar a veces como partícula y otras veces como onda.

El comportamiento ondulatorio de los electrones tiene aplicación en el microscopio electrónico. Este instrumento permite la magnificación de objetos demasiado pequeños que no podrían observarse en un microscopio óptico ordinario.

© Susumu Nishinaga

Micrografía de barrido electrónico (a la que se le agregó color) de glóbulos rojos humanos, amplificada 1200X.

4.15 Visión de la mecánica cuántica del átomo

Gracias a los trabajos de De Broglie, Davisson y Germer y otros más ahora sabemos que resulta más eficaz tratar los electrones en los átomos como ondas y no como partículas compactas pequeñas viajando en órbitas circulares o elípticas. Los objetos grandes como las pelotas de golf y los automóviles en movimiento obedecen las leyes de la mecánica clásica (leyes de Newton), pero esto no sucede con las partículas muy pequeñas como los electrones, átomos y moléculas. Un tipo de mecánica diferente, llamada **mecánica cuántica**, que se basa en las propiedades *ondulatorias* de la materia, describen mucho mejor el comportamiento de partículas muy pequeñas. La cuantización de la energía es una consecuencia de estas propiedades.

Uno de los principios fundamentales de la mecánica cuántica es que no puede determinarse con precisión la trayectoria que siguen los electrones cuando se están moviendo alrededor del núcleo atómico. El **principio de incertidumbre de Heisenberg**, enunciado por Werner Heisenberg (1901-1976), en 1927, es un aserto teórico que es consistente con todas las observaciones experimentales.

> Es imposible determinar con exactitud el momento y la posición de un electrón (o de cualquier otra partícula muy pequeña) en forma simultánea.

El momento es masa por velocidad, mv. Puesto que los electrones son muy pequeños y se mueven con extrema rapidez, su movimiento suele detectarse por medio de radiación electromagnética. Los fotones que interactúan con los electrones poseen aproximadamente la misma energía que los electrones. En consecuencia, la interacción de un fotón con un electrón modifica en gran medida el movimiento del electrón. No es posible determinar en forma simultánea la posición y la velocidad de un electrón. Por esta razón recurrimos al enfoque estadístico y hablamos de la *probabilidad* de encontrar al electrón en regiones especificadas del espacio.

▶ Es como si quisiéramos conocer la posición de un automóvil en movimiento manejando otro automóvil dentro del primero.

Con estas ideas en mente, enlistamos las ideas básicas de la mecánica cuántica.

1. Los átomos y las moléculas sólo pueden existir en ciertos estados de energía. En cada estado de energía, el átomo o molécula posee una energía definida. Cuando un átomo o molécula cambia su estado de energía, debe absorber o emitir energía suficiente para llevarlo a otro estado de energía (la condición cuántica).

Los átomos y las moléculas poseen varias formas de energía. Pongamos atención a sus *energías electrónicas*.

2. Cuando los átomos o moléculas emiten o absorben radiación (luz), modifican su energía. El cambio de energía del átomo o molécula está relacionado con la frecuencia o la longitud de onda de la luz que emite o absorbe según las ecuaciones:

▶ Recuerde que $\lambda\nu = c$, de modo que $\nu = c/\lambda$.

$$\Delta E = h\nu \qquad \text{o} \qquad \Delta E = hc/\lambda$$

Con esto se llega a una relación entre el cambio de energía ΔE y la longitud de onda, λ, de la radiación emitida o absorbida. *La energía que pierde (o gana) un átomo al pasar de un estado de mayor energía a uno de menor energía (o de uno menor a uno mayor) es igual a la energía del fotón emitido (o absorbido) durante la transición.*

3. Los estados de energía permitidos de los átomos o moléculas pueden describirse mediante una serie de números llamados *números cuánticos*.

El enfoque matemático de la mecánica cuántica implica el tratamiento del electrón en un átomo como una *onda estacionaria*. Una onda estacionaria es aquella que no viaja y, por lo tanto, tiene al menos un punto, llamado nodo, en el que su amplitud es de cero. Por ejemplo, considere las formas diversas en que vibra una cuerda de guitarra cuando ésta se pulsa (figura 4.20). Dado que ambos extremos están fijos (nodos) la cuerda sólo puede vibrar en formas en las que existe un número entero de *medias longitudes de onda* a lo largo de la cuerda (figura 4.20a). Todo movimiento posible de la cuerda puede describirse como alguna combinación de esas vibraciones permitidas. En forma semejante, podemos imaginar que el electrón del átomo de hidrógeno se comporta como una onda (recuerde la relación de De Broglie de la última sección). El electrón puede describirse mediante el mismo tipo de matemática de onda estacionaria que se

aplica a la cuerda de guitarra en vibración. En este enfoque, el electrón se caracteriza por una función de onda tridimensional, ψ.

En un espacio alrededor del núcleo, sólo pueden existir ciertas "ondas". Cada "onda permitida" recibe el nombre de **orbital** y corresponde a un estado estable de energía del electrón; se describe mediante una serie de números cuánticos bien definidos.

El tratamiento mecánico cuántico de átomos y moléculas es en esencia matemático. El punto importante es que cada solución de la ecuación de onda de Schrödinger (consulte la sección siguiente "Algo más") describe un estado de energía posible para los electrones de un átomo. Cada solución se describe utilizando una serie de **números cuánticos**. Estos concuerdan con los que se deducen por medios experimentales y con las ecuaciones empíricas como la de Balmer-Rydberg. Las soluciones de la ecuación de Schrödinger también nos dan información acerca de la forma y orientación de las distribuciones probabilísticas de los electrones. (El principio de Heisenberg implica que ésta es la manera en que debemos describir la posición de los electrones.) Estos *orbitales atómicos* (que se describen en la sección 4.17) se deducen a partir de las soluciones de la ecuación de Schrödinger. Los orbitales se definen mediante los números cuánticos.

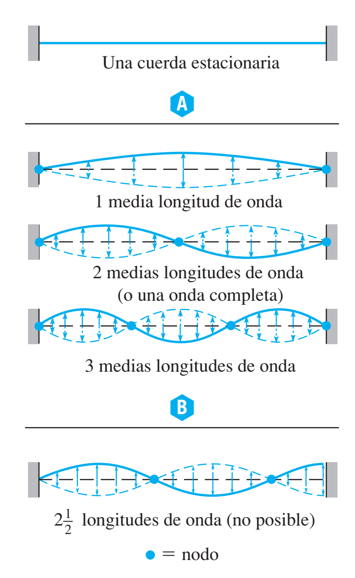


Figura 4.20 Cuando se pulsa una cuerda que está fija en ambos extremos, como *a*) una cuerda de guitarra, ésta posee un número de patrones naturales de vibración, llamados modos normales. Puesto que la cuerda está fija en ambos extremos, estos deben ser estacionarios. Cada posible vibración diferente es una onda estacionaria y puede describirse mediante una función de onda. Las únicas ondas posibles son aquellas en las que cabe un número entero de medias longitudes de onda a lo largo de la cuerda. Estas ondas permitidas constituyen una serie armónica y cualquier movimiento total de la cuerda es alguna combinación de estas armónicas permitidas. *b*) Algunas de las formas en las que puede vibrar una cuerda de guitarra es cuando se pulsa. La posición de la cuerda en un extremo de cada vibración se muestra como línea continua y otro extremo como línea punteada. *c*) Ejemplo de vibración que no es posible cuando se pulsa una cuerda. En esta vibración, uno de los extremos de la cuerda debe moverse; esto no es posible porque los extremos están fijos.

ALGO MÁS

Ecuación de Schrödinger

En 1926, Erwin Schrödinger (1887-1961) modificó una ecuación ya existente que describía una onda estacionaria tridimensional imponiendo restricciones de longitudes de onda que sugerían las ideas de De Broglie. La ecuación modificada le permitió calcular los niveles de energía del átomo de hidrógeno. Ésta es una ecuación diferencial que no es necesario memorizar, ni siquiera entender, para los fines de este libro. Sería necesario saber cálculo diferencial para poder resolverla.

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right) + V\psi = E\psi$$

Esta ecuación sólo se ha resuelto con exactitud para especies con un electrón como el átomo de hidrógeno y los iones He^+ y Li^{2+}. Para resolver la ecuación para átomos y moléculas más complejos, son necesarios supuestos simplificados. Sin embargo, los físicos y químicos utilizan su intuición e ingenio (y computadoras modernas) para aplicar esta ecuación a sistemas más complejos.

En 1928, Paul A. M. Dirac (1902-1984) volvió a formular la mecánica cuántica electrónica a fin de tomar en cuenta los efectos de la relatividad, lo cual dio origen a un cuarto número cuántico.

4.16 Números cuánticos

Las soluciones de las ecuaciones de Schrödinger y Dirac para átomos de hidrógeno dieron funciones de onda, ψ, que describen los estados disponibles del único electrón del átomo de hidrógeno. Cada uno de los estados posibles se describe mediante cuatro números cuánticos. Aquí utilizaremos estos números cuánticos para designar la distribución electrónica en todos los átomos, las llamadas **configuraciones electrónicas**. Estos números cuánticos desempeñan un rol muy importante en la descripción de los niveles de energía de los electrones y formas de los orbitales que describen la distribución de los electrones en el espacio. La interpretación se volverá más clara cuando estudiemos, en la sección siguiente, los orbitales atómicos. Por ahora es suficiente decir que

un **orbital atómico** es una región del espacio en la que existe una gran probabilidad de encontrar un electrón.

Definiremos cada número cuántico y describiremos el intervalo de valores que puede tomar.

1. El **número cuántico principal**, n, describe el *nivel principal de energía*, o capa que ocupa un electrón. Puede ser todo entero positivo:

$$n = 1, 2, 3, 4, \ldots$$

2. En cada capa (definida por el valor de n, el número cuántico principal) es posible la existencia de subcapas o subniveles distintos con una forma característica. Mediante el **número cuántico del momento angular**, ℓ, se designa un *subnivel*, o una *forma* específica del orbital atómico que puede ocupar un electrón. Este número, ℓ, puede tomar valores enteros que van desde 0 hasta $(n - 1)$:

$$\ell = 0, 1, 2, \ldots, (n - 1)$$

Por lo tanto, el valor máximo de ℓ es $(n - 1)$. A cada valor de ℓ se le da una notación literal. Cada letra corresponde a un subnivel (subcapa) diferente y a un orbital con forma distinta:

$$\begin{matrix} \ell = 0, & 1, & 2, & 3, \ldots, (n - 1) \\ s & p & d & f \end{matrix}$$

Así, el valor máximo de ℓ en la primera capa es cero, lo cual nos indica que sólo hay una subcapa *s*, y no una subcapa *p*. En la segunda capa los valores permisibles de ℓ son 0 y 1, lo que nos indica que sólo hay subcapas *s* y *p*.

► La designación *s, p, d, f* corresponde a las características de las líneas del espectro de emisión que generan los electrones que ocupan los orbitales: *s* (*sharp*, nítida), *p* (principal), *d* (difusa) y *f* (fundamental).

3. Los orbitales que conforman cierta subcapa difieren en su orientación espacial, pero no en su energía. El **número cuántico magnético**, m_ℓ, designa a un orbital específico en una subcapa. En cada subcapa, m_ℓ puede tomar valores enteros que van desde $-\ell$, pasa por cero, hasta $+\ell$:

$$m = (-\ell), \ldots, 0, \ldots, (+\ell)$$

El valor máximo de m_ℓ depende del valor de ℓ. Por ejemplo, cuando $\ell = 1$, que designa la subcapa *p*, hay tres valores permisibles de m_ℓ: -1, 0 y $+1$. En consecuencia, con una subcapa *p* están asociadas tres regiones del espacio distintas, llamadas orbitales atómicos, los cuales se designan como orbitales p_x, p_y y p_z (consulte la sección 4.17).

► Los subíndices *x*, *y* y *z* hacen referencia a los ejes del sistema de coordenadas cartesianas. El orbital p_x, por ejemplo, abarca las direcciones positiva y negativa del eje *x* con el núcleo ubicado como origen (véase la figura 4.25).

4. El **número cuántico del espín**, m_s, se refiere al giro del electrón y a la orientación del campo magnético que genera este giro. Para cada serie de valores de n, ℓ y m_ℓ, m_s puede tomar el valor de $+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$:

$$m_s = \pm\tfrac{1}{2}$$

Los valores de n, ℓ y m_ℓ describen un orbital atómico en particular. Cada orbital atómico no puede alojar más que dos electrones, uno con $m_s = +\frac{1}{2}$ y otro con $m_s = -\frac{1}{2}$.

En la tabla 4.8 se presenta un resumen de algunos valores permisibles de los cuatro números cuánticos. Las pruebas espectroscópicas confirman las predicciones mecánico-cuánticas en lo que se refiere al número de orbitales atómicos de cada capa.

4.17 Orbitales atómicos

Ahora describiremos la distribución de los electrones en los átomos. En cada átomo neutro debemos justificar que el número de electrones es igual al de protones, esto es, el número atómico. Se dice que cada electrón ocupa un orbital atómico que se define por una serie de números cuánticos, n, ℓ y m_ℓ. En todos los átomos, cada orbital puede alojar dos electrones de (m_s de valores $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$). En cada átomo, estos orbitales atómicos en conjunto pueden representarse como una nube difusa de electrones (figura 4.21).

La capa principal de cada orbital atómico de un átomo se indica por el número cuántico principal n (de la ecuación de Schrödinger). Como vimos, el número cuántico principal toma valores enteros: $n = 1, 2, 3, 4, \ldots$ El valor $n = 1$ describe la primera capa, la más interna. A estas capas se les denominó niveles de energía electrónicos.

Tabla 4.8 Valores permisibles de los números cuánticos hasta $n = 4$

n	ℓ	m_ℓ	m_s	Capacidad electrónica de la subcapa $= 4\ell + 2$	Capacidad electrónica de la capa $= 2n^2$
1	0 (1*s*)	0	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	2	2
2	0 (2*s*) 1 (2*p*)	0 $-1, 0, +1$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ	2 6	8
3	0 (3*s*) 1 (3*p*) 2 (3*d*)	0 $-1, 0, +1$ $-2, -1, 0, +1, +2$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ	2 6 10	18
4	0 (4*s*) 1 (4*p*) 2 (4*d*) 3 (4*f*)	0 $-1, 0, +1$ $-2, -1, 0, +1, +2$ $-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ $\pm\frac{1}{2}$ por cada valor de m_ℓ	2 6 10 14	32

Las capas sucesivas se encuentran a distancias más grandes del núcleo; por ejemplo, la capa $n = 2$ está más alejada del núcleo que la capa $n = 1$. La capacidad de cada capa para acomodar electrones aparece en la columna derecha de la tabla 4.8. Para un valor dado de n, la capacidad es de $2n^2$.

Según las reglas de la sección 4.16, cada capa posee una subcapa *s* (definida por $\ell = 0$) y se compone de un orbital atómico *s* (definido por $m_\ell = 0$). Utilizando como coeficiente el número cuántico principal, podemos distinguir los orbitales de las diferentes capas principales (niveles de energía principales): 1*s* indica el orbital *s* de la primera capa, 2*s* es el orbital *s* de la segunda capa, 2*p* es el orbital *p* de la segunda capa, y así sucesivamente (consulte la tabla 4.8).

Para cada solución de la ecuación mecánico-cuántica, podemos calcular la densidad probabilística electrónica (que suele denominarse densidad electrónica) en cada punto del átomo. Ésta es la probabilidad de encontrar al electrón en ese punto. Puede demostrarse que esta densidad electrónica es proporcional a $r^2\psi^2$, donde r es la distancia al núcleo.

En las gráficas de la figura 4.22, se traza la densidad probabilística electrónica a cierta distancia del núcleo en función de la distancia al núcleo para los orbitales *s*. Se encuentra que la curva de densidad probabilística electrónica es la misma sin importar la dirección en el átomo. Describimos a un orbital *s* diciendo que tiene *simetría esférica*; esto es, que es redondo como una pelota de baloncesto (figura 4.23). Las nubes de electrones (densidades electrónicas) asociadas con los orbitales atómicos 1*s*, 2*s*, 3*s* se muestran abajo de las gráficas de la figura 4.22. Las nubes de electrones son tridimensionales y aquí sólo se muestran secciones transversales. Las regiones que se muestran en algunas figuras (figuras 4.23 a 4.27) parecen tener superficies o cortezas porque se "cortan" en forma arbitraria para tener el 90% de probabilidad de encontrar un electrón en algún lugar del orbital dentro del volumen definido por la superficie.

▶ Cuando estudie las dos secciones siguientes, recuerde que la función de onda, ψ, de un orbital señala dos características de un electrón en ese orbital: 1) *dónde* (la región del espacio) hay una gran probabilidad de encontrar al electrón y 2) *cuán estable* se encuentra ese electrón (su energía).

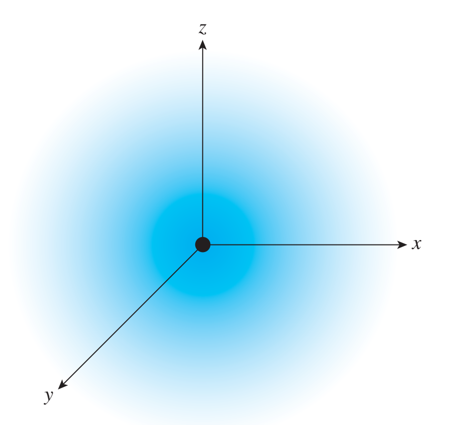


Figura 4.21 Nube de electrones que circunda al núcleo atómico. La densidad electrónica disminuye con rapidez, pero lo hace con suavidad conforme aumenta la distancia al núcleo.

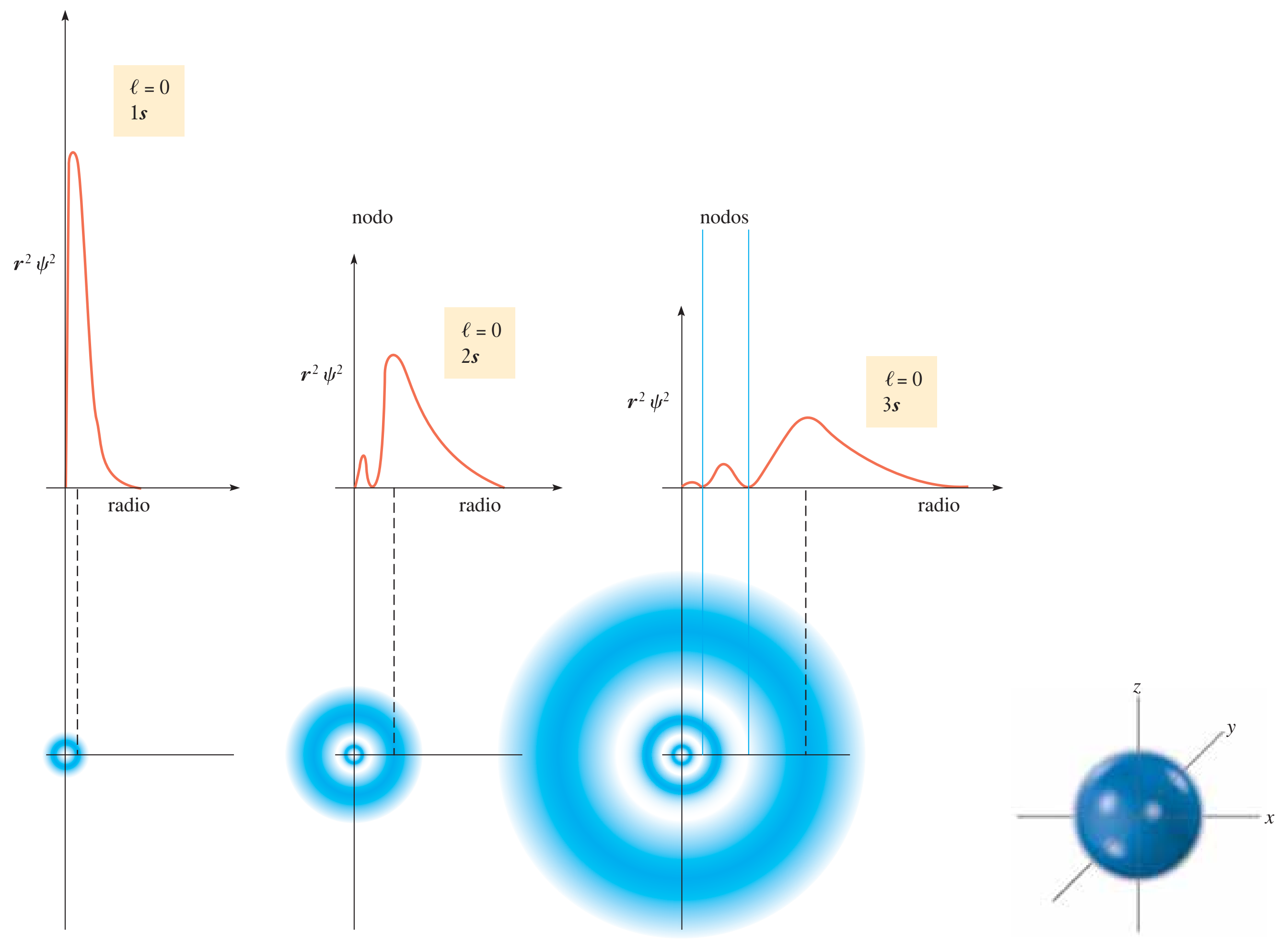


Figura 4.22 Gráficas de la distribución de densidad electrónica asociadas a los orbitales *s*. En todos los orbitales *s*, esta gráfica es igual en cualquier dirección (el orbital tiene simetría esférica). El esquema que está debajo de cada gráfica muestra una sección transversal, en el plano del núcleo atómico, de la nube de electrones asociada a ese orbital. La densidad electrónica es proporcional a $r^2\psi^2$. Los orbitales *s* con $n > 1$ tienen regiones $n - 1$ donde la densidad electrónica cae a cero. Éstas se indican en la gráfica con las líneas azules, señalando el lugar donde la densidad electrónica cae a cero (nodos) y por las regiones blancas en el corte transversal.

Figura 4.23 Forma de un orbital *s*.

A partir de la segunda capa, cada capa también tiene una subcapa *p*, definida por $\ell = 1$. Cada una de estas subcapas consta de *tres* orbitales atómicos *p*, que corresponden a los tres valores permitidos de m_ℓ $(-1, 0 \text{ y } +1)$ cuando $\ell = 1$ Estos se conocen como orbitales 2*p*, 3*p*, 4*p*, 5*p*,… para indicar las capas principales en que se encuentran. Cada serie de orbitales atómicos *p* se asemeja a tres mancuernas de gimnasia aplanadas de brazos iguales mutuamente perpendiculares (véase la figura 4.24). Cada orbital *p* tiene un plano nodal (líneas/planos azules en la figura 4.24) en el cual la probabilidad de encontrar al electrón es cero. Las dos regiones en las que la probabilidad es diferente de cero son los lados opuestos de este plano nodal y se conocen como los *lóbulos* del orbital *p*. Un electrón que ocupa un orbital *p* tiene igual probabilidad de estar en cada lóbulo. En los dos lóbulos, la onda ψ representa que el electrón tiene *fases* opuestas, que corresponden a las crestas y valles de las ondas de agua de la figura 4.12. Estas fases corresponden a funciones de onda matemáticas con signos positivo y negativo, pero los signos *no* representan cargas. El núcleo define el origen de una serie de coordenadas cartesianas con los ejes comunes *x*, *y*, y *z* (figura 4.25a). El subíndice *x*, *y* o *z* indica el eje a lo largo del cual está dirigido el orbital. La figura 4.25b representa una serie de tres orbitales atómicos *p*.

Plano nodal

A Diagrama de probabilidad, donde la densidad de los puntos significa la probabilidad de encontrar al electrón en esa región.

B Forma de este orbital p. Los dos lóbulos se representan con colores distintos para representar a las diferentes fases matemáticas (+ y −) de la función de onda.

$r^2\psi^2_{p_x}$

C Gráfica de probabilidad electrónica a lo largo del eje de máxima densidad electrónica de este orbital. Una gráfica en cualquier otra dirección sería diferente debido a que el orbital p no tiene simetría esférica como un orbital s.

Figura 4.24 Representaciones de la forma de un orbital p_x. En estos dibujos, la *línea azul* muestra el plano nodal de este orbital.

p_x p_y p_z

A Forma de cada uno de los tres orbitales p

B Carácter direccional relativo de los tres orbitales p en el conjunto

Figura 4.25 Representación de orbitales *p*.

A partir de la tercera capa, cada orbital también tiene una tercera subcapa ($\ell = 2$) que se compone de *cinco* orbitales atómicos d ($m_\ell = -2, -1, 0, +1, +2$). Se designan como $3d$, $4d$, $5d$,… para indicar la capa en que se encuentran. En la figura 4.26 se muestra la forma de esta serie de orbitales.

▶ Algunas excelentes representaciones visuales de las formas de los orbitales pueden encontrarse en **www.winter.group.shef.ac.uk/orbitron**

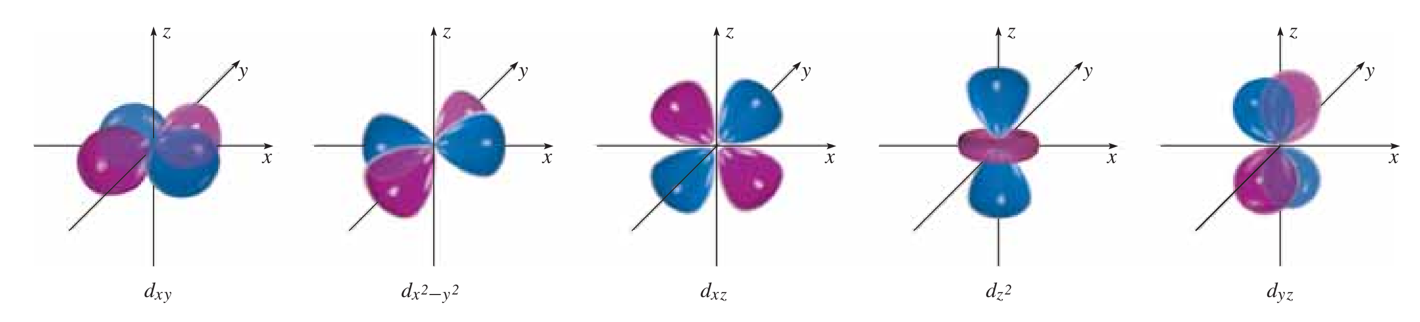


Figura 4.26 Orientación espacial de los orbitales *d*. Advierta que los lóbulos de los orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} residen a lo largo de los ejes, en tanto que los lóbulos de los otros están entre las diagonales de los ejes.

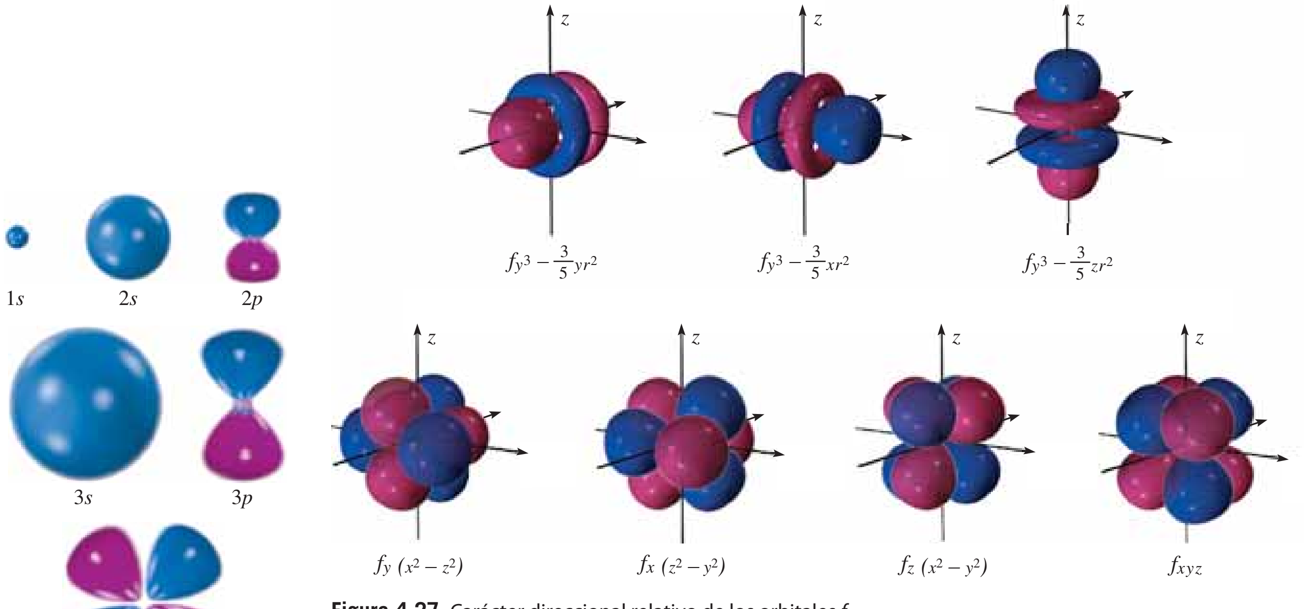


Figura 4.27 Carácter direccional relativo de los orbitales *f*.

Figura 4.28 Forma y tamaño relativo de diversos orbitales de un átomo.

En la cuarta capa y las capas más grandes, también hay cuatro subcapas, que tienen *siete* orbitales atómicos f $(\ell = 3, m_\ell = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3)$. Estos se muestran en la figura 4.27. No se conocen elementos en los que los orbitales g $(l = 4)$ estén ocupados en sus estados fundamentales. Sin embargo, estos orbitales pueden estar ocupados en algunos estados excitados.

Así, vemos que la primera capa tiene sólo el orbital 1*s*; la segunda capa tiene al orbital 2*s* y a los tres orbitales 2*p*; la tercera capa tiene al orbital 3*s*, a los tres orbitales 3*p* y a los cinco orbitales 3*d*; la cuarta capa consta de un orbital 4*s*, tres orbitales 4*p*, cinco orbitales 4*d* y siete orbitales 4*f*. Todas las capas que siguen tienen subcapas *s*, *p*, *d* y *f*, así como las otras que no están ocupadas por elementos conocidos hasta ahora en sus estados de energía más bajos.

Como se muestra en la figura 4.28, el tamaño de los orbitales aumenta al mismo tiempo que lo hace *n*. ¿Cómo hacemos para conocer el tamaño de los orbitales y la relación entre el valor de *n* y el tamaño del orbital? Los experimentos como el de la medición de densidad dan información acerca de los radios atómicos y, por lo tanto, del tamaño de los orbitales externos. Por otra parte, los cálculos y modelos de orbitales nos permiten hacer predicciones correctas. En la figura 4.28 se muestra un ejemplo de la relación entre *n* y el tamaño de los orbitales. Las generalizaciones siguientes acerca del tamaño de los orbitales nos serán de utilidad.

1. En cualquier átomo, todos los orbitales del mismo número cuántico principal *n* son de tamaño semejante.
2. En un átomo, los valores grandes de *n* corresponden a orbitales de mayor tamaño.
3. Cada orbital con un valor dado de *n* se vuelve más pequeño conforme aumenta la carga nuclear.

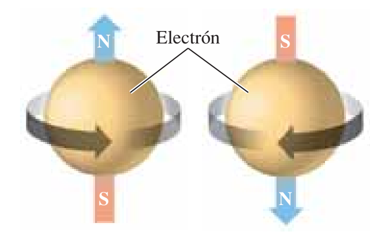


Figura 4.29 Espín electrónico. Los electrones actúan como si estuvieran girando alrededor de un eje que pasa por su centro. Como el electrón puede girar en dos direcciones, el número cuántico del espín tiene dos valores posibles, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, que suelen llamarse espín hacia arriba y espín hacia abajo. Cada espín electrónico genera un campo magnético. Cuando dos electrones tienen espines opuestos (*flechas grises*), la atracción debida a sus campos magnéticos opuestos (*flechas rojas/azules*) ayuda a vencer la repulsión de sus cargas iguales, lo que permite que dos electrones ocupen la misma región (orbital).

Sin embargo, la dirección de los orbitales *p*, *d* y *f* es fácil de imaginar en dibujos como los que se muestran para los orbitales *p* en la figura 4.25b; por lo tanto, los químicos utilizan estas representaciones "aligeradas".

Hasta este punto, no hemos estudiado el cuarto número cuántico: el número cuántico del espín, m_s. Debido a que m_s tiene dos valores posibles, $+\frac{1}{2}$ y $-\frac{1}{2}$, cada orbital atómico, definido por los valores de n, ℓ y m_ℓ, tiene capacidad para alojar a dos electrones. Los electrones tienen carga negativa y se comportan como si estuvieran girando en torno a un eje que pasa por su centro y, por tal razón, actúan como pequeños imanes. El movimiento de los electrones genera campos magnéticos y estos pueden interactuar entre sí. Dos electrones que ocupan el mismo orbital con valores opuestos de m_s se dice que tienen **espines apareados**, o simplemente que están **apareados** (figura 4.29).

Hagamos un resumen, en forma tabular, de parte de la información que hasta ahora hemos estudiado. El número cuántico principal n indica la capa principal.

El número de subcapas por capa es igual a n, el número de orbitales atómicos por capa es igual a n^2 y el máximo número de electrones por capa es $2n^2$, debido a que cada orbital atómico puede alojar a dos electrones.

Capa n	Número de subcapa por capa n	Número de orbitales atómicos n^2	Número de electrones $2n^2$
1	1	1 (1*s*)	2
2	2	4 ($2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$)	8
3	3	9 (3*s*, tres 3*p*, cinco 3*d*)	18
4	4	16	32
5	5	25	50

4.18 Configuración electrónica

La función de onda de un átomo depende (describe) en forma simultánea de todos los electrones en el átomo. La ecuación de Schrödinger es mucho más complicada para átomos con más de un electrón que para una especie con un electrón como el átomo de hidrógeno. Todavía no es posible una solución explícita de esta ecuación aun para el helio, aún mucho menos para átomos más complicados. Por lo tanto, debemos confiar en aproximaciones de soluciones de la ecuación de Schrödinger para muchos electrones. Utilizaremos la *aproximación orbital* que es la más útil y común. En esta aproximación, la nube de electrones de un átomo se considera como la superposición de nubes de carga u orbitales, que provienen de los electrones individuales. Estos orbitales se asemejan a los orbitales atómicos del hidrógeno (para los cuales se conocen soluciones exactas), las cuales describimos en cierto detalle en la sección anterior. Cada electrón se describe por las mismas combinaciones permitidas de los números cuánticos (n, ℓ, m_ℓ y m_s) que utilizamos para el átomo de hidrógeno; sin embargo, el orden de las energías de los orbitales suele ser diferente de las del hidrógeno.

► La gran potencia de las computadoras modernas ha permitido que los científicos efectúen aproximaciones numéricas de esta solución con mucha exactitud para átomos simples como el de helio. Sin embargo, conforme aumenta el número de electrones aun esas aproximaciones numéricas se vuelven muy difíciles de aplicar e interpretar, y para átomos con múltiples electrones se usan aproximaciones más cualitativas.

Ahora examinaremos la estructura electrónica de átomos de elementos diferentes. La distribución electrónica que describiremos para cada átomo recibe el nombre de configuración electrónica del **estado fundamental**. Ésta corresponde al átomo aislado en su estado energético más bajo, o estado no excitado. En el apéndice B se dan las configuraciones electrónicas determinadas por medios experimentales. Consideraremos a los elementos según su número atómico creciente, usando como guía la tabla periódica que se encuentra al final de este libro.

En la descripción de la configuración electrónica del estado fundamental, la idea conductora es que la *energía total* del átomo es la más baja posible. Para determinar estas configuraciones utilizaremos como guía el **principio de Aufbau**:

► El verbo alemán *Aufbauen* significa "construir".

> Cada átomo "se construye" 1) agregando el número adecuado de protones y neutrones al núcleo como lo especifican el número atómico y el número de masa y 2) agregando el número necesario de electrones a orbitales en forma tal que el átomo tenga la menor energía *total*.

Conforme apliquemos este principio nos concentraremos en la diferencia de la distribución electrónica entre un elemento dado y el elemento que le antecede (un número atómico menos). Al hacer esto, pondremos atención en el electrón que distingue a cada elemento del que le antecede; sin embargo, debemos recordar que esta distinción es artificial pues los electrones son indistinguibles. Aunque no siempre haremos esto, *debemos* recordar que el número atómico (la carga en el núcleo) también difiere de un elemento al que le sigue.

La energía de los orbitales aumenta conforme lo hace el número cuántico n. Para un valor dado de n, la energía aumenta a medida que crece el valor de ℓ. En otras palabras, en una capa principal dada, la subcapa *s* es la de menor energía, la subcapa *p* es la siguiente más baja, luego la *d* y luego la *f*, y así sucesivamente. Como resultado de los cambios de carga nuclear y de las interacciones de los electrones en los átomos, el orden de energía de los orbitales puede variar un poco de átomo a átomo.

Dos reglas generales nos ayudan a predecir configuraciones electrónicas.

1. Los electrones se asignan a orbitales según el valor creciente de $(n + \ell)$.
2. En las subcapas con el mismo valor de $(n + \ell)$ los electrones se asignan primero a la subcapa con menor valor de n.

Por ejemplo, la subcapa $2s$ tiene $(n + \ell = 2 + 0 = 2)$ y la subcapa $2p$ tiene $(n + \ell = 2 + 1 = 3)$; por lo tanto, debemos esperar que primero se llene la subcapa $2s$ y luego la $2p$ (regla 1). Con esta regla también se predice que la subcapa $4s$ $(n + \ell = 4 + 0 = 4)$ se llenará antes que la subcapa $3d$ $(n + \ell = 3 + 2 = 5)$. La regla 2 nos recuerda llenar primero $2p$ $(n + \ell = 2 + 1 = 3)$ antes que $3s$ $(n + \ell = 3 + 0 = 3)$ porque $2p$ tiene menor valor de n. En las figuras 4.30 y 4.31 se muestra el orden *común* de energías de los orbitales de un átomo y un recordatorio útil de este orden.

No obstante, debemos considerar que éstas son las únicas *guías* para predecir distribuciones electrónicas. Las configuraciones electrónicas observadas de energía total más baja no siempre concuerdan con las que se predicen con la guía Aufbau, y por esta razón encontraremos muchas excepciones, en especial en el caso de los grupos B (metales de transición) de la tabla periódica.

La estructura electrónica de los átomos se rige por el **principio de exclusión de Pauli**:

Dos electrones de un átomo no pueden tener los mismos cuatro números cuánticos.

Un orbital se describe mediante una serie dada permitida de números cuánticos de n, ℓ y m_ℓ. Dos electrones pueden ocupar el mismo orbital sólo si tienen espines opuestos, m_s (véase la figura 4.29). Dos de dichos electrones son de *espín apareado*, o simplemente se dice que están *apareados*. Además, un electrón que ocupa un orbital por sí mismo está *desapareado*. Por simplicidad, indicaremos a los orbitales atómicos como __ y mostramos un electrón desapareado como ↑ y electrones con espín apareado como ↑↓.

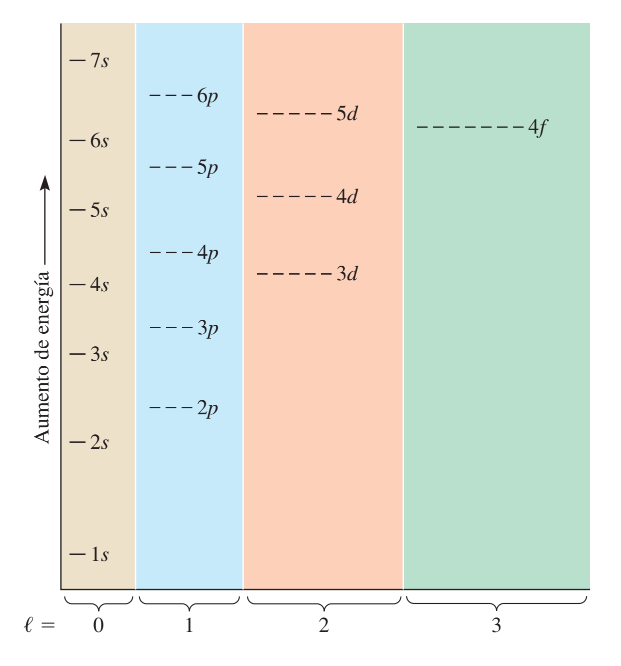


Figura 4.30 Orden común de llenado (orden de Aufbau) de los orbitales de un átomo. Las energías relativas son diferentes para elementos distintos; no obstante, deben advertirse las características principales siguientes: 1) el espacio energético más grande está entre los orbitales $1s$ y $2s$; 2) en general, las energías de los orbitales están más cercanas a energías más altas; 3) el espacio entre np y $(n + 1)s$ (p. ej., entre $2p$ y $3s$ o entre $3p$ y $4s$) es relativamente grande; 4) el espacio entre $(n - 1)d$ y ns (p. ej., entre $3d$ y $4s$) es bastante pequeño. 5) El espacio entre $(n - 2)f$ y ns (p. ej., entre $4f$ y $6s$) es aún mucho menor.

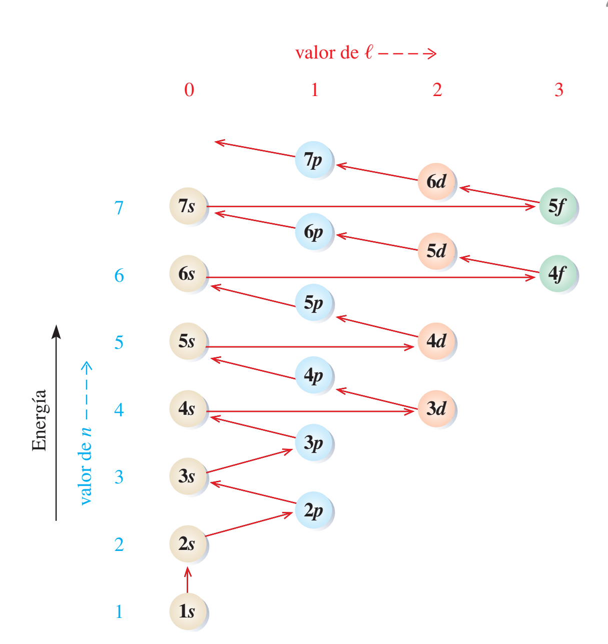
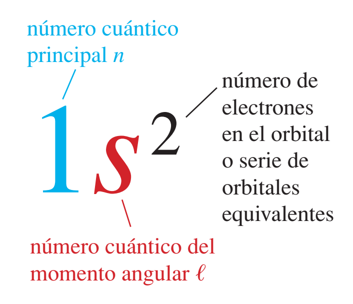


Figura 4.31 Ayuda para recordar el orden común de llenado (orden de Aufbau) de orbitales atómicos.

Línea 1. La primera capa sólo tiene un orbital: 1*s*. Éste puede acomodar un máximo de dos electrones. Como ya lo mencionamos, el hidrógeno sólo tiene un electrón. El helio, un gas noble, posee una capa principal ocupada (dos electrones) y es tan estable que no se conocen reacciones químicas de este elemento.

	Notación orbital	
	1s	Notación simplificada
$_1$H	↑	$1s^1$
$_2$He	⇅	$1s^2$



En la notación simplificada, indicamos con superíndices el número de electrones de cada subcapa.

Línea 2. Los elementos de número atómico de 3 a 10 ocupan el segundo periodo, o línea horizontal, en la tabla periódica. En los átomos de neón, la segunda capa principal está llena por completo. El gas noble neón es muy estable. No se conocen reacciones de este elemento.

	Notación orbital			Notación simplificada		
	1s	*2s*	*2p*			
Li	⇅	↑		$1s^22s^1$	o	[He] $2s^1$
Be	⇅	⇅		$1s^22s^2$		[He] $2s^2$
B	⇅	⇅	↑ _ _	$1s^22s^22p^1$		[He] $2s^22p^1$
C	⇅	⇅	↑ ↑ _	$1s^22s^22p^2$		[He] $2s^22p^2$
N	⇅	⇅	↑ ↑ ↑	$1s^22s^22p^3$		[He] $2s^22p^3$
O	⇅	⇅	⇅ ↑ ↑	$1s^22s^22p^4$		[He] $2s^22p^4$
F	⇅	⇅	⇅ ⇅ ↑	$1s^22s^22p^5$		[He] $2s^22p^5$
Ne	⇅	⇅	⇅ ⇅ ⇅	$1s^22s^22p^6$		[He] $2s^22p^6$

▶ Cuando escribimos la configuración electrónica de los átomos solemos simplificar la notación. La abreviatura [He] indica que el orbital 1*s* está ocupado por completo, $1s^2$, como en el helio.

Vemos que algunos átomos tienen electrones desapareados en la misma serie de orbitales de energía equivalente, o **degenerados**. Ya vimos que sólo dos electrones pueden ocupar un orbital atómico dado (con los mismos valores de n, ℓ, y m_ℓ) *sólo* si sus espines están apareados (tienen valores opuestos de m_s). Sin embargo, aun con espines apareados, dos electrones alojados en el mismo orbital se repelen entre sí con más fuerza que dos electrones en orbitales distintos (pero de igual energía). Por consiguiente, tanto la teoría como las observaciones experimentales (consulte la sección 4.18) conducen a la **regla de Hund**:

Todos los orbitales de una subcapa dada primero se ocupan con un solo electrón antes de comenzar el apareamiento. Estos electrones desapareados tienen espines paralelos.

Así, el carbono tiene dos electrones desapareados en sus orbitales 2*p*, y el nitrógeno tiene tres.

Línea 3. El elemento que sigue al neón es el sodio. Aquí comenzamos a agregar electrones a la tercera capa. Los elementos del 11 a 18 ocupan el tercer periodo de la tabla periódica.

	Notación orbital		
	3*s*	**3*p***	**Notación simplificada**
Na	[Ne] ↑		[Ne] $3s^1$
Mg	[Ne] ↑↓		[Ne] $3s^2$
Al	[Ne] ↑↓	↑ ___ ___	[Ne] $3s^2 3p^1$
Si	[Ne] ↑↓	↑ ↑ ___	[Ne] $3s^2 3p^2$
P	[Ne] ↑↓	↑ ↑ ↑	[Ne] $3s^2 3p^3$
S	[Ne] ↑↓	↑↓ ↑ ↑	[Ne] $3s^2 3p^4$
Cl	[Ne] ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	[Ne] $3s^2 3p^5$
Ar	[Ne] ↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	[Ne] $3s^2 3p^6$

© Photodisc Blue/Getty Images

El resplandor de estas luces es emitido por electrones excitados mediante una descarga eléctrica de alto voltaje. Gases diferentes producen colores distintos. El neón produce un resplandor rojo, de modo que sólo los tubos con resplandor rojo son las verdaderas "luces de neón".

Aunque la tercera capa aún no se llena (los orbitales *d* están aún vacíos), el argón es un gas noble. Todos los gases nobles, salvo el helio, tienen configuración electrónica ns^2np^6 (donde *n* indica la capa ocupada más grande). Los gases nobles son por completo inertes químicamente (no reaccionan).

Líneas 4 y 5. Experimentalmente se observa que un *electrón ocupa el orbital disponible que dé al átomo la energía total más baja*. Se observa que el llenado de los orbitales 4*s* antes de que los electrones entren a los orbitales 3*d por lo general* conduce a una energía total más baja para el átomo que otras distribuciones posibles. Por lo tanto, tenemos que llenar los orbitales en ese orden (véase la figura 4.30). Según el orden de Aufbau (recuerde las figuras 4.30 y 4.31), el orbital 4*s* se llena antes que los orbitales 3*d*. En general, *el orbital* $(n + 1)s$ *se llena antes que el orbital* nd. Ésta suele conocerse como la *regla* $(n + 1)s$.

Luego de llenar por completo el subnivel 3*d* con 10 electrones, los orbitales 4*p* se llenan a continuación y con esto llegamos al gas noble kriptón. A continuación se llenan el orbital 5*s*, los cinco orbitales 4*d* y los tres orbitales 5*p* hasta llegar al xenón, otro gas noble.

Ahora examinemos en cierto detalle la estructura electrónica de los 18 elementos del cuarto periodo. Algunos de ellos tienen electrones en los orbitales *d*.

	Notación orbital			
	3*d*	**4*s***	**4*p***	**Notación simplificada**
K	[Ar]	↑		[Ar] $4s^1$
Ca	[Ar]	↑↓		[Ar] $4s^2$
Sc	[Ar] ↑ ___ ___ ___ ___	↑↓		[Ar] $3d^1 4s^2$
Ti	[Ar] ↑ ↑ ___ ___ ___	↑↓		[Ar] $3d^2 4s^2$
V	[Ar] ↑ ↑ ↑ ___ ___	↑↓		[Ar] $3d^3 4s^2$
Cr	[Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑		[Ar] $3d^5 4s^1$
Mn	[Ar] ↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓		[Ar] $3d^5 4s^2$
Fe	[Ar] ↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓		[Ar] $3d^6 4s^2$
Co	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓		[Ar] $3d^7 4s^2$
Ni	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓		[Ar] $3d^8 4s^2$
Cu	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑		[Ar] $3d^{10} 4s^1$
Zn	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓		[Ar] $3d^{10} 4s^2$
Ga	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ___ ___	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$
Ge	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ___	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^2$
As	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^3$
Se	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑ ↑	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^4$
Br	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$
Kr	[Ar] ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^6$

Conforme estudie estas configuraciones electrónicas, debe poder advertir que en su mayor parte son predichas por el orden de Aufbau. Sin embargo, a medida que llenamos los orbitales 3*d*, del Sc al Zn, vemos que estos no se llenan de manera regular. A medida que se van llenando los orbitales 3*d*, sus energías son más parecidas a la del orbital 4*s* y a final de cuentas se vuelven más bajas. Si el orden de llenado de electrones para el cromo diera la configuración esperada, ésta sería: $[Ar]4s^2 3d^4$. Sin embargo, las pruebas químicas y espectroscópicas indican que la configuración del Cr sólo tiene un electrón en el orbital 4*s*, $[Ar]4s^1 3d^5$. Para este elemento, la energía de los orbitales 4*s* y 3*d* es casi la misma. Seis electrones ocupando seis orbitales casi de igual energía son más estables con seis electrones desapareados, [Ar] $3d\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ 4s\ \underline{\uparrow}$ que la distribución predicha [Ar] $3d\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\ \ }\ 4s\ \underline{\uparrow\downarrow}$.

▶ Los ejercicios del 95 al 129 de final del capítulo le servirán para practicar la escritura de configuraciones electrónicas.

Los elementos que siguen, Mn a Ni, tienen la configuración que predice el orden de Aufbau, debido probablemente a que dar alojo a un par de electrones en el orbital más grande 4*s* es más fácil que hacerlo en el orbital 3*d* más pequeño y menos difuso. Una vez que se llega al Cu, la energía del orbital 3*d* es suficientemente más baja que la del 4*s*, de suerte que la energía total de la configuración $[Ar]4s^1 3d^{10}$ es menor que la de $[Ar]4s^2 3d^9$.

Podemos advertir que las excepciones del Cr y Cu tienen orbitales equivalentes semiocupados u ocupados por completo (d^5 y d^{10}, respectivamente) y esto también es cierto en algunas otras excepciones del orden de Aufbau. Podría preguntarse por qué esta excepción no ocurre, por ejemplo, con el Si el Ge, donde podríamos tener una configuración s^1p^3 que tendría ocupada la mitad de orbitales *s* y *p*. Esto no ocurre debido al gran espacio energético entre los orbitales *ns* y *np*. No obstante, existen pruebas que sugieren un incremento de estabilidad en orbitales *p* semiocupados.

La configuración electrónica de los elementos de transición que se estudia aquí y en el apéndice B corresponde a átomos metálicos individuales en fase gaseosa. Muchos químicos trabajan con los metales de transición tanto en estado metálico como en compuestos de coordinación (consulte el capítulo 25). Un metal de transición sólido tiene una estructura de bandas de superposición de niveles orbitales *d* y *s* (consulte la sección 13.7). Sin embargo, cuando los átomos de metales de transición están enlazados a otro tipo de átomos o moléculas, la configuración electrónica se vuelve más sencilla en cuanto a que el orbital *d* se llena primero y luego lo hace el orbital *s* que le sigue de mayor energía. Esto se ejemplifica con el Cr, cuya configuración electrónica como átomo libre en fase gaseosa es $4s^1 3d^5$. Sin embargo, en el compuesto $Cr(CO)_6$, hexacarbonilo de cromo, cuyo átomo central de Cr está rodeado por seis grupos neutros de monóxido de carbono (o carbonilo), la configuración electrónica del átomo de cromo es $3d^6$.

Modelo de barras y esferas del $Cr(CO)_6$ (Cr = púrpura, C = negro, O = rojo)

Sugerencia para resolver problemas Excepciones al orden de Aufbau

En el apéndice B encontrará varias configuraciones electrónicas que no predice el principio de Aufbau. Debe darse cuenta de que los enunciados del principio de Aufbau y la regla ($n + 1$) sólo representan lineamientos generales que no debe ver como reglas rígidas. Las excepciones se representan para hacer que la energía total del átomo sea la más baja posible. Algunas razones de las excepciones son

1. El orden de Aufbau de energías orbitales se basa en cálculos para el átomo de hidrógeno que sólo tiene un electrón. Las energías orbitales también dependen de otros factores más, como la carga nuclear y las interacciones de los electrones en los diversos orbitales ocupados.
2. La escala de energía varía con el número atómico.
3. Algunos orbitales están muy cercanos entre sí y pueden cambiar su orden, dependiendo de la ocupación de los otros orbitales.

Algunos tipos de excepciones del orden de Aufbau son suficientemente generales y pueden recordarse con facilidad. Por ejemplo, las que se basan en la estabilidad de los orbitales ocupados o semiocupados. Otras excepciones son por completo impredecibles. Su profesor puede esperar que recuerde algunas de las excepciones.

Ahora escribiremos los números cuánticos para describir cada electrón de un átomo de nitrógeno. Recuerde que debe cumplir con la regla de Hund. Por lo tanto, sólo debe haber un electrón (desapareado) en cada orbital $2p$ del átomo de nitrógeno.

Ejemplo 4.8 Configuración electrónica y números cuánticos

Escriba una serie aceptable de cuatro números cuánticos para cada electrón de un átomo de nitrógeno.

Estrategia

El nitrógeno tiene siete electrones que ocupan los orbitales disponibles de energía más baja. Dos electrones pueden ocupar la primera capa, $n = 1$, que sólo tiene un orbital s; cuando $n = 1$, ℓ debe ser cero y, por lo tanto, $m_\ell = 0$. La única diferencia entre los dos electrones es el número cuántico del espín, m_s. Los cinco electrones siguientes pueden acomodarse en la segunda capa. En esta capa $n = 2$ y ℓ puede ser 0 o 1. La subcapa $\ell = 0$ (s) se llena primero y a continuación lo hace la subcapa $\ell = 1$ (p).

Respuesta

Electrón	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Configuración e^-
1, 2	1	0	0	$+\frac{1}{2}$	$1s^2$
	1	0	0	$-\frac{1}{2}$	
3, 4	2	0	0	$+\frac{1}{2}$	$2s^2$
	2	0	0	$-\frac{1}{2}$	
5, 6, 7	2	1	-1	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$	$2p_x^1$
	2	1	0	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$	$2p_y^1$ o $2p^3$
	2	1	$+1$	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$	$2p_z^1$

▶ Los electrones son indistinguibles. Los hemos numerado 1, 2, 3, y así sucesivamente, como ayuda para contarlos.

▶ En las configuraciones de más baja energía, los valores de $m_s = +\frac{1}{2}$ de los tres electrones $2p$ pueden ser todos de $m_s = -\frac{1}{2}$.

Ejemplo 4.9 Configuración electrónica y números cuánticos

Escriba una serie aceptable de cuatro números cuánticos para cada electrón de un átomo de cloro.

Estrategia

El cloro es el elemento 17. Los números cuánticos de sus primeros siete electrones son los mismos que los de nitrógeno del ejemplo 4.8. Con los electrones 8, 9 y 10 se llena la subcapa $2p$ ($n = 2$, $\ell = 1$) y, por lo tanto, también el segundo nivel de energía. Los electrones de 11 a 17 llenan la subcapa $3s$ ($n = 3$, $\ell = 0$) y llenan en forma parcial la subcapa $3p$ ($n = 3$, $\ell = 1$).

Respuesta

Electrón	n	ℓ	m_ℓ	m_s	Configuración e^-
1, 2	1	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	$1s^2$
3, 4	2	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	$2s^2$
5–10	2	1	-1	$\pm\frac{1}{2}$	$2p^6$
	2	1	0	$\pm\frac{1}{2}$	
	2	1	$+1$	$\pm\frac{1}{2}$	
11, 12	3	0	0	$\pm\frac{1}{2}$	$3s^2$
13–17	3	1	-1	$\pm\frac{1}{2}$	$3p^5$
	3	1	0	$\pm\frac{1}{2}$	
	3	1	$+1$	$+\frac{1}{2}$ o $-\frac{1}{2}$*	

*Cuando en el orbital $3p$ hay un solo electrón, dicho orbital puede ser cualquiera de la serie, no necesariamente el $m_\ell = +1$.

Ahora debe resolver los ejercicios 118 y 122.

ANALICE

Aplique las reglas para los números cuánticos (consulte la sección 4.16) y recuerde el orden de energías de Aufbau (véanse las figuras 4.30 y 4.31).

4.19 Tabla periódica y configuración electrónica

En esta sección veremos la *tabla periódica* (consulte la sección 4.10) desde una perspectiva moderna mucho más útil —como una representación sistemática de las configuraciones electrónicas de los elementos. En la tabla periódica, los elementos están distribuidos en bloques con base en los tipos de los orbitales atómicos que se están llenando (figura 4.32). En este libro, los grupos de las tablas periódicas se dividen en "A" y "B". Los grupos A corresponden a elementos en los que se están llenando orbitales *s* y *p*. Como veremos en el capítulo siguiente, los elementos de un grupo en particular tienen configuraciones electrónicas y propiedades químicas semejantes. Los grupos B incluyen a los metales de transición en los cuales hay uno o dos electrones en el orbital *s* de la capa ocupada más externa y orbitales *d*, una capa más pequeña, que se está llenando.

▶ En el sistema IUPAC más actualizado, las columnas de la tabla periódica se numeran de 1 a 18 para los elementos de los bloques *s, p* y *d*. En este libro casi todas las tablas periódicas siguen el sistema antiguo de un número seguido de A o B, y abajo entre paréntesis aparece el sistema IUPAC actual. Algunos químicos siguen utilizando el sistema de un número romano más una A o una B.

Los elementos litio, sodio y potasio de la columna más a la izquierda de la tabla periódica (grupo 1A), tienen un solo electrón en su orbital *s* más externo (ns^1). El berilio y el magnesio, del grupo 2A, tienen dos electrones en su capa más externa, ns^2, mientras que el boro y el aluminio (grupo 3A) poseen tres electrones en su capa más externa ns^2np^1. Pueden hacerse observaciones semejantes con los otros elementos de los grupos A.

La configuración electrónica de los elementos de los grupos A y de los gases nobles puede predecirse con toda confianza utilizando las figuras 4.30 y 4.31. Sin embargo, existen algunas irregularidades más pronunciadas en los grupos B luego del cuarto periodo. En los elementos más pesados de los grupos B, las subcapas de energía más alta de capas principales distintas tienen energías casi iguales (figura 4.31). Es fácil que un electrón salte de un orbital a otro casi de igual energía, aunque pertenezca a otra serie.

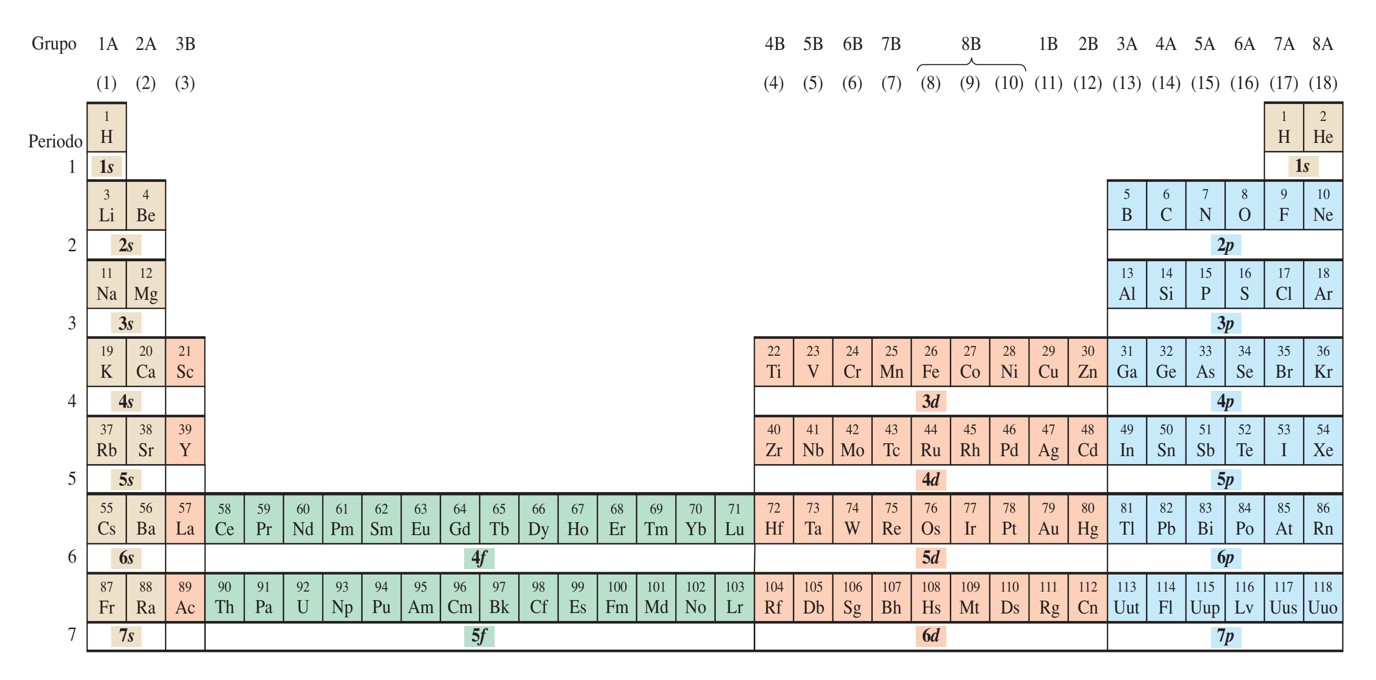


Figura 4.32 Tabla periódica a colores para mostrar los tipos de orbitales atómicos (subcapas) que se están llenando y los símbolos de los bloques de elementos. La estructura electrónica de los elementos de los grupos A es bastante regular y puede predecirse por su posición en la tabla periódica; sin embargo, hay muchas excepciones en los bloques *d* y *f*. Los colores de esta figura son iguales a los de la figura 4.29.

El hidrógeno y el helio aparecen aquí en la posición acostumbrada en la tabla periódica, lo cual puede parecer algo inusual si nos basamos en su configuración electrónica. Sin embargo, debemos recordar que la primera capa ($n = 1$) sólo puede acomodar dos electrones como máximo. Esta capa está llena por completo en el helio, de manera que el He se comporta como gas noble y lo ubicamos en la columna con los otros gases nobles (grupo 8A). Al igual que los metales del grupo 1A, el hidrógeno tiene un electrón que pierde con facilidad; por eso lo colocamos en este grupo, aunque no sea metal. Por otra parte, el hidrógeno tiene un electrón menos que una configuración de gas noble (He), de manera que también podríamos colocarlo con los demás elementos del grupo 7A.

Ejemplo 4.10 Configuración electrónica

Utilice la tabla 4.9 para determinar la configuración electrónica del *a*) magnesio, Mg; *b*) germanio, Ge, y *c*) molibdeno, Mo.

Estrategia

Utilizamos la configuración electrónica de la tabla 4.9 para cada grupo. Cada *periodo* (línea) se inicia llenando una nueva capa (nuevo valor de n). Los elementos que se encuentran a la derecha del bloque de orbitales d ya tienen llena la capa ($n - 1$) y, en general, es conveniente agrupar a todos los orbitales con el mismo valor de n, para destacar el número de electrones de la capa *más externa*; esto es, la capa con el mayor valor de n.

Respuesta

a) El magnesio, Mg, está en el grupo 2A, cuya configuración general es s^2; está en el periodo 3 (tercera línea). La última configuración de gas noble llena es la del neón, o [Ne]. La configuración electrónica del magnesio es $[Ne]3s^2$.

b) El germanio, Ge, está en el grupo 4A, y según la tabla 4.9 la configuración general es s^2p^2. Está en el periodo 4 (línea 4), así que interpretamos ésta como $4s^24p^2$. La última configuración de gas noble llena es la del argón, Ar, con 18 electrones. Además, el Ge está después del bloque d, por lo cual sabemos que los orbitales $3d$ están ocupados en su totalidad. La configuración electrónica del Ge es $[Ar]4s^23d^{10}4p^2$ o $[Ar]3d^{10}4s^24p^2$.

c) El molibdeno, Mo, está en el grupo 6B, cuya configuración general es d^5s^1. Está en el periodo 5, el cual comienza con $5s$ y está después del gas noble kriptón. La configuración electrónica del molibdeno es $[Kr]\ 5s^14d^5$ o $[Kr]4d^55s^1$. La configuración electrónica del molibdeno es análoga a la del Cr, el elemento que está justo arriba de él. La configuración del Cr se estudió en la sección 4.18 como una de las excepciones al orden de llenado de Aufbau.

Ahora debe resolver el ejercicio 120.

► Aunque es usual que el orbital $4s$ se llene antes que el $3d$, casi todos los químicos aceptan cualquiera de las configuraciones electrónicas mostradas del Ge y Mo. Lo mismo es válido para las configuraciones de los otros elementos.

Esto se debe a que se presenta una *perturbación* (cambio ligero) de las energías orbitales conforme cambia la carga nuclear y se agrega un electrón más al pasar de un elemento al que le sigue. Este fenómeno da lugar a otras irregularidades análogas a las que se observan en el Cr y Cu, que ya se describieron.

Podemos ampliar la información de la figura 4.32, agregando la configuración electrónica representativa de cada *grupo* (columna) de la tabla periódica. En la tabla 4.9 se muestra esta interpretación de la tabla periódica, junto con las excepciones más importantes. Podemos usar esta interpretación de la tabla periódica para escribir, con rapidez y confianza, la configuración electrónica de los elementos.

► Una lista más completa de las configuraciones electrónicas está en el apéndice B.

Ejemplo 4.11 Electrones desapareados

Determine el número de electrones desapareados de un átomo de telurio, Te.

Estrategia

El Te está en el grupo 6A de la tabla periódica, lo cual nos indica que su configuración electrónica es s^2p^4. Todas las demás capas están totalmente llenas, de modo que debe tener electrones apareados. Sólo tenemos que encontrar cuántos electrones desapareados están representados por s^2p^4.

Respuesta

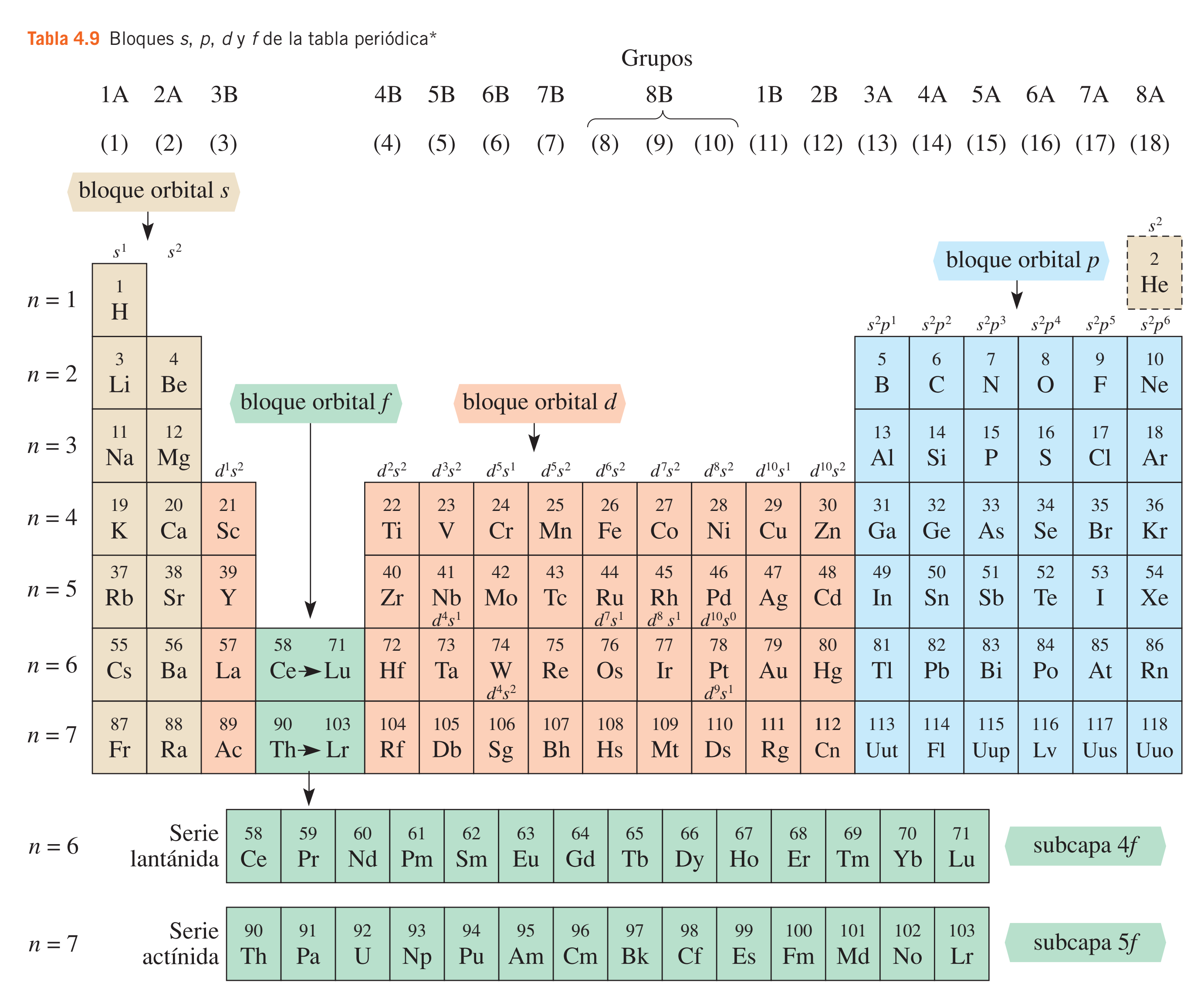
La notación s^2p^4 es una notación abreviada de s $\underline{\uparrow\downarrow}$ p $\underline{\uparrow\downarrow}$ $\underline{\uparrow}$ $\underline{\uparrow}$. Se puede advertir que un átomo de telurio tiene dos electrones desapareados.

Ahora debe resolver los ejercicios 126 y 128.

A NALICE

Recuerde que los electrones ocupan un conjunto de orbitales equivalentes (una subcapa dada) de manera individual antes de aparearse (regla de Hund).

Tabla 4.9 Bloques *s*, *p*, *d* y *f* de la tabla periódica*



*n es el número cuántico principal. Las designaciones d^1s^2, d^2s^2,… representan configuraciones electrónicas *conocidas*. Se refieren a orbitales $(n-1)$ d y ns. Se muestran algunas de las excepciones de las configuraciones del bloque d.

La tabla periódica se describe como "la mejor amiga del químico". Las reacciones químicas comprenden pérdida, ganancia o compartimento de electrones. En este capítulo hemos visto que las bases fundamentales de la tabla periódica reflejan semejanzas y tendencias en las configuraciones electrónicas. Resulta sencillo utilizar la tabla periódica para determinar muchos aspectos importantes de la configuración electrónica de los átomos. Practique hasta que pueda usar con confianza la tabla periódica para responder muchas preguntas acerca de las configuraciones electrónicas y, conforme avancemos en nuestro estudio, aprenderemos muchas otras maneras de interpretar la tabla periódica. Siempre debemos recordar que muchas de las tendencias de las propiedades físicas y químicas que correlacionamos con la tabla periódica a final de cuentas se basan en las configuraciones electrónicas.

4.20 Paramagnetismo y diamagnetismo

Las sustancias **paramagnéticas** tienen electrones desapareados y los campos magnéticos las *atraen* débilmente. En contraste, las sustancias **diamagnéticas** tienen electrones apareados y los campos magnéticos las repelen muy débilmente. El efecto magnético puede medirse colgando, con un hilo largo, un tubo lleno de una sustancia y suspendiéndolo arriba de la abertura de un

▶ Tanto el paramagnetismo como el diamagnetismo son cientos de miles de veces más débiles que el *ferromagnetismo*: el efecto que se observa en las barras magnéticas de hierro.

Rana viva suspendida en un campo magnético extremadamente intenso (16 tesla) que demuestra el efecto diamagnético de repulsión.

electroimán (figura 4.33). Cuando se conecta la corriente, una sustancia paramagnética como sulfato de cobre(II) es atraída hacia el campo fuerte. La atracción paramagnética por mol de sustancia puede medirse pesando la muestra antes de energizar el imán. El paramagnetismo por mol aumenta con el incremento de electrones desapareados por unidad formular. Muchos metales y iones de transición tienen uno o más electrones desapareados y son paramagnéticos.

Los elementos *libres* hierro, cobalto y níquel son los únicos que exhiben **ferromagnetismo**. Esta propiedad es mucho más fuerte que el paramagnetismo, pues hace que una sustancia se mantenga magnetizada en forma permanente cuando se coloca en un campo magnético. Esto sucede cuando los espines de los electrones orientados al azar se alinean por sí mismos en un campo aplicado. Para exhibir ferromagnetismo, los átomos deben estar en el mismo intervalo de tamaño a fin de que los electrones desapareados de átomos adyacentes puedan interactuar entre sí de manera cooperativa, pero sin llegar al extremo de aparearse. Las pruebas experimentales sugieren que en los ferromagnetos los átomos forman cúmulos en *dominios* que tienen un gran número de átomos en volúmenes relativamente pequeños. Los átomos de cada dominio interactúan de manera cooperativa entre sí para generar el ferromagnetismo.

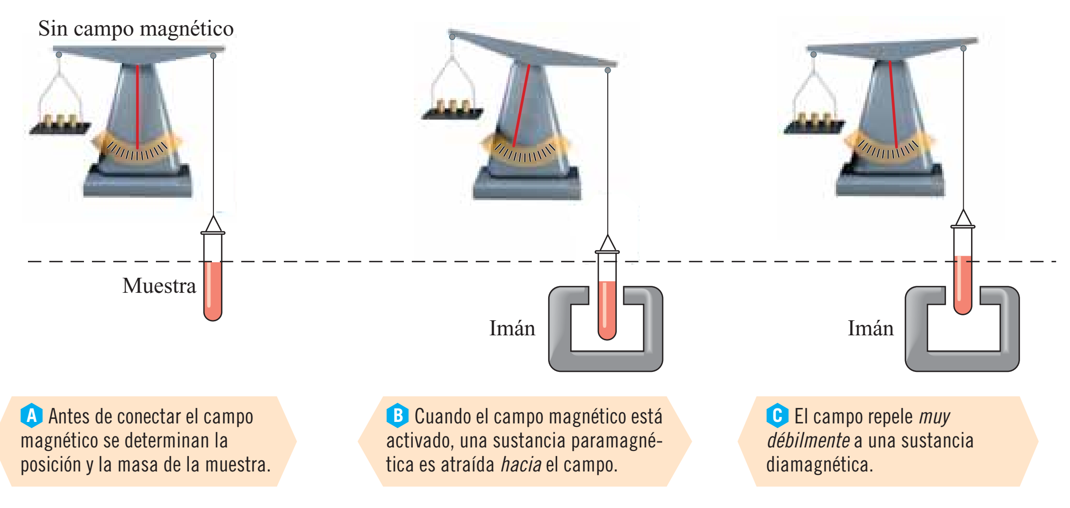


Figura 4.33 Diagrama de un aparato para medir el paramagnetismo de una sustancia. El tubo contiene una cantidad medida de la sustancia, por lo general en solución.

TÉRMINOS CLAVE

Ánodo El electrodo positivo en un tubo de rayos catódicos.

Cátodo El electrodo negativo en un tubo de rayos catódicos.

Configuración electrónica Distribución específica de electrones en orbitales atómicos de átomos y iones.

Cuanto "Paquete" de energía. Véase *Fotón*.

Diamagnetismo Repulsión *débil* por un campo magnético; asociado con todos los electrones apareados de un átomo, molécula o sustancia.

Ecuación de Balmer-Rydberg Ecuación empírica que relaciona las longitudes de onda del espectro de emisión del hidrógeno con enteros sencillos.

Efecto fotoeléctrico Emisión de un electrón de la superficie de un metal causada por la incidencia de radiación electromagnética de cierta energía mínima. La corriente resultante aumenta con el incremento de la intensidad de la radiación.

Electrón Partícula subatómica que tiene una masa de 0.00054858 uma y carga de 1−.

Electrones apareados Interacción de dos electrones con valores opuestos de m_s en el mismo orbital (↑↓). También se conoce como *apareamiento de espín*.

Energía radiante Véase *Radiación electromagnética*.

Espectro Imagen de las longitudes de onda componentes de radiación electromagnética.

Espectro continuo Espectro que tiene todas las longitudes de onda de una región especificada del espectro electromagnético.

Espectro de absorción Espectro asociado con la absorción de radiación electromagnética por los átomos (u otras especies) que resultan de las transiciones de estados energéticos electrónicos bajos a estados energéticos electrónicos altos.

Espectro de emisión Espectro asociado con la emisión de radiación electromagnética por átomos (u otras especies) que resultan de las transiciones electrónicas de estados de alta energía a estados de baja energía.

Espectro de línea Espectro atómico de emisión o absorción.

Espectrómetro de masas Instrumento con el cual se mide la relación carga-masa de partículas con carga.

Estado excitado Estado energético diferente del estado fundamental de un átomo, ion o molécula.

Estado fundamental Estado de energía más bajo o más estable de un átomo, molécula o ion.

Ferromagnetismo Propiedad que permite a una sustancia volverse magnetizada en forma permanente cuando se coloca en un campo magnético. Propiedad que exhiben el hierro, cobalto, níquel y algunas de sus aleaciones.

Fotón "Paquete de luz" o radiación electromagnética; también recibe el nombre de cuanto de luz.

Frecuencia (ν) Número de crestas de una onda que pasa por un punto dado por unidad de tiempo.

Gas noble (raro) Elementos del grupo 8A en la tabla periódica.

Grupo (familia) Columna de la tabla periódica.

Halógenos Elementos del grupo 7A en la tabla periódica.

Isótopos Dos o más formas de átomos del mismo elemento con masa diferente; esto es, átomos que tienen igual número de protones pero diferente número de neutrones.

Ley periódica Propiedades de los elementos son funciones periódicas de sus números atómicos.

Línea espectral Cualquiera de las numerosas líneas que corresponden a longitudes de onda definidas de un espectro atómico de emisión o absorción. Estas líneas representan a la diferencia de energía entre dos niveles de energía.

Longitud de onda (ℓ) Distancia entre dos puntos idénticos de una onda.

Masa atómica Masa ponderada de las masas de los isótopos que constituyen un elemento; masa relativa de los átomos de elementos diferentes.

Mecánica cuántica Método matemático para el tratamiento de partículas que se basa en la teoría cuántica, la cual considera que la energía (de partículas pequeñas) no es divisible al infinito.

Metal Elemento que se encuentra ubicado en la parte de abajo a la izquierda de la división escalonada (metaloides) en la tabla periódica; aproximadamente el 80% de los elementos conocidos son metales.

Metales alcalinos Elementos del Grupo 1A en la tabla periódica, excepto el hidrógeno.

Metales alcalinotérreos Elementos del grupo 2A en la tabla periódica.

Metaloides Elementos con propiedades intermedias entre los metales y los no metales: B, Si, Ge, As, Sb, Te y At.

Neutrón Partícula subatómica nuclear que posee una masa de 1.0087 uma y sin carga.

No metal Elementos ubicados por encima del lado derecho de los metaloides en la tabla periódica.

Núcleo Centro de un átomo, muy denso y muy pequeño con carga positiva formado por protones y neutrones, excepto el 1H.

Número atómico Número entero de protones del núcleo; define la identidad de un elemento.

Número cuántico del espín (m_s) Solución de la mecánica cuántica a una ecuación de onda que indica el giro relativo de los electrones ("espín hacia arriba" y "espín hacia abajo").

Número cuántico del momento angular (λ) Solución de la mecánica cuántica a la ecuación de onda que designa la subcapa o serie de orbitales (*s*, *p*, *d*, *f*) de una capa principal en la cual reside un electrón.

Número cuántico magnético (m_ℓ) Solución de la mecánica cuántica a una ecuación de onda que designa el orbital específica de una subcapa dada (*s*, *p*, *d*, *f*) en el cual reside un electrón. Los orbitales p_x, p_y y p_z tienen números cuánticos magnéticos diferentes.

Número cuántico principal (n) Solución de la mecánica cuántica a la ecuación de onda que designa la capa principal, o nivel de energía, en el que reside un electrón.

Número de masa Suma entera del número de protones y neutrones de un átomo.

Números cuánticos Números que describen la energía de los electrones en los átomos; resultan del tratamiento mecánico cuántico.

Orbital Cada descripción ondulatoria permitida de un estado estable de un electrón en un átomo; región de espacio en la que existe gran probabilidad de encontrar un electrón.

Orbital atómico Región o volumen de espacio donde existe la máxima probabilidad de encontrar electrones.

Orbital *s* Orbital atómico con simetría esférica; uno por capa.

Orbitales *d* Comenzando con la tercera capa, serie de cinco orbitales degenerados por capa, de mayor energía que los orbitales *s* y *p* de la misma capa.

Orbitales degenerados Dos o más orbitales que tienen la misma energía.

Orbitales *f* Comenzando en la cuarta capa, serie de siete orbitales degenerados por capa, de mayor energía que los orbitales *s*, *p* y *d* de la misma capa.

Orbitales *p* Comenzando con la segunda capa, serie de tres orbitales degenerados perpendiculares entre sí, en forma de pesas de gimnasia de brazos iguales por cada capa.

Paramagnetismo Atracción hacia un campo magnético, más fuerte que el diamagnetismo pero mucho más débil en comparación con el ferromagnetismo. Se debe a la presencia de electrones desapareados.

Partícula alfa (α) Átomo de helio con carga 2+; conjunto de dos protones y dos neutrones.

Partículas fundamentales Partículas subatómicas de que se compone toda la materia; los protones, electrones y neutrones son partículas fundamentales.

Periodicidad Variaciones regulares periódicas de las propiedades de los elementos con el número atómico (y posición en la tabla periódica).

Periodicidad química Variación de las propiedades de los elementos respecto de su posición en la tabla periódica.

Periodo Elementos de una línea horizontal de la tabla periódica.

Principio de Aufbau (de "construcción") Guía para predecir el orden en que los electrones ocupan subcapas y capas de los átomos.

Principio de exclusión de Pauli Dos electrones del mismo átomo no pueden tener los cuatro números cuánticos iguales.

Principio de incertidumbre de Heisenberg Es imposible determinar con exactitud y de manera simultánea el momento y posición de un electrón.

Protón Partícula subatómica que tiene una masa de 1.0073 uma y carga de 1+, que se encuentra en el núcleo de los átomos.

Radiación electromagnética Energía que se propaga mediante campos eléctricos y magnéticos que oscilan en direcciones perpendiculares a la dirección en que viaja la energía.

Radiactividad natural Descomposición espontánea de un átomo.

Rayos canales Haz de partículas con carga positiva (cationes) que se desplazan hacia el electrodo negativo en un tubo de rayos catódicos. Se observa que pasan a través de canales (huecos) que tiene el electrodo negativo.

Rayos catódicos Haz de electrones que va del electrodo negativo al electrodo positivo en un tubo de rayos catódicos.

Regla de Hund Cada orbital de una subcapa dada debe estar ocupado por un solo electrón antes de comenzar el apareamiento. Véase *Principio de Aufbau*.

Símbolo de un núclido Símbolo de un átomo, ${}^{A}_{Z}E$, en el que E es el símbolo del elemento, Z su número atómico y A su número de masa.

Tabla periódica Arreglo de elementos en orden de número atómico creciente que también enfatiza su periodicidad.

Transición electrónica Transferencia de un electrón de un nivel de energía a otro.

Tubo de rayos catódicos Tubo cerrado de vidrio que contiene un gas a baja presión, equipado con electrodos cerca de los extremos de una pantalla luminiscente y al extremo cercano al electrodo positivo. Se producen rayos catódicos cuando se aplica un alto voltaje.

uma Véase *Unidad de masa atómica*.

Unidad de masa atómica Unidad arbitraria de masa definida como exactamente un doceavo de la masa del isótopo de carbono−12.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Partículas y átomo nuclear

1. Mencione las tres partículas fundamentales de los átomos e indique la masa y carga asociada con ellas.
2. En el experimento de la gota de aceite, ¿cómo supo Millikan que ninguna de las gotas de aceite que observó eran las que tenían deficiencia de electrones, en vez de un exceso?
3. ¿Cuántos electrones llevan una carga total de 1.00 coulomb?
4. *a*) ¿Cómo sabemos que la carga de los rayos canales es de signo opuesto a la de los rayos catódicos? ¿Qué son los rayos canales? *b*) ¿Por qué son idénticos los rayos catódicos de todas las muestras de gases, en tanto que los rayos canales no lo son?
5. ▲ Los datos siguientes de medición de la carga de las gotas de aceite se hicieron en un aparato semejante al que usó Millikan:

13.458×10^{-19} C	15.373×10^{-19} C
17.303×10^{-19} C	15.378×10^{-19} C
17.308×10^{-19} C	28.884×10^{-19} C
11.545×10^{-19} C	19.214×10^{-19} C

Cada uno debe ser una proporción entera de una carga fundamental. Con estos datos, determine el valor más grande posible de la carga fundamental.

6. ▲ Suponga que descubrimos una partícula nueva con carga positiva a la cual llamamos "wizatrón". Queremos determinar su carga.
a) ¿Qué modificaciones tendríamos que hacerle al aparato de la gota de aceite de Millikan para efectuar el experimento correspondiente sobre los wizatrones? *b*) En un experimento observamos las cargas siguientes de cinco gotas diferentes:

4.88×10^{-19} C	8.53×10^{-19} C
6.10×10^{-19} C	7.32×10^{-19} C
2.44×10^{-19} C	

¿Cuál es el valor posible más grande de la carga del wizatrón?

7. Elabore un resumen de la contribución de Rutherford para comprender la naturaleza de los átomos.
8. ¿Por qué sorprendió tanto a Rutherford que algunas de las partículas α fueran dispersadas hacia atrás en el experimento de la hoja de oro?
9. Resuma la contribución de Moseley a nuestro conocimiento de la estructura de los átomos.
10. El radio aproximado de un átomo de hidrógeno es de 0.0529 nm y el de un protón es de 1.5×10^{-15} m. Suponiendo que tanto el átomo de hidrógeno como el protón son esféricos, calcule la fracción de espacio del átomo de hidrógeno que ocupa el núcleo. $V = (4/3)\text{p}r^3$ para una esfera.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

11. El radio aproximado del neutrón es de 1.5×10^{-15} m y su masa es de 1.675×10^{-27} kg. Calcule la densidad del neutrón. $V = (4/3)\pi r^3$ para una esfera.

Composición atómica, isótopos y masa atómica

12. Ordene las especies siguientes según su relación creciente carga a masa: $^{12}C^{+}$, $^{12}C^{2+}$, $^{14}N^{+}$, $^{14}N^{2+}$.

13. ▲ Con referencia al ejercicio 12, suponga que todos estos iones de alta energía están presentes en un espectrómetro de masas. ¿Para qué especies la trayectoria se modificaría *a*) al máximo y *b*) al mínimo si se incrementa la potencia del campo magnético externo? ¿A cuáles de los iones les llevaría *c*) más tiempo y *e*) el menor tiempo para recorrer una distancia dada en un espectrómetro de tiempo de vuelo?

14. Estime el porcentaje de la masa total de un átomo de ^{58}Ni debida a *a*) electrones, *b*) protones y *c*) neutrones, *suponiendo* que la masa del átomo es simplemente la suma de las masas del número adecuado de partículas subatómicas.

15. *a*) ¿Cómo se determina experimentalmente la abundancia isotópica? *b*)¿En qué difieren los isótopos de un elemento dado?

16. Defina claramente y dé ejemplos que ilustren el significado de cada uno de los siguientes conceptos: *a*) número atómico, *b*) isótopo, *c*) número de masa, *d*) carga nuclear.

17. Escriba la composición de un átomo de cada uno de los tres isótopos de silicio: ^{28}Si, ^{29} Si, ^{30}Si.

18. Escriba la composición de un átomo de cada uno de los cuatro isótopos del estroncio: ^{84}Sr, ^{86}Sr, ^{87}Sr, ^{88}Sr.

19. Complete la tabla A para átomos neutros.

20. Complete la tabla B para átomos neutros.

21. ▲ Antes de 1962, la escala de masa atómica se basó en la asignación de una masa atómica exactamente de 16 uma a la mezcla de oxígeno que se *encuentra en la naturaleza*. La masa atómica del cobalto es de 58.9332 uma en la escala de carbono−12. ¿Cuál era esta masa en la escala del oxígeno?

22. Determine el número de protones, neutrones y electrones de las especies siguientes: *a*) ^{24}Mg, *b*) ^{51}V, *c*) ^{91}Zr, *d*) ^{27}Al, *e*) $^{65}Zn^{2+}$, *f*) $^{108}Ag^{+}$.

23. Determine el número de protones, neutrones y electrones de las especies siguientes: *a*) ^{52}Cr, *b*) ^{112}Cd, *c*) $^{137}Ba^{2+}$, *d*) $^{63}Cu^{+}$, *e*) $^{56}Fe^{2+}$, *f*) $^{55}Fe^{3+}$.

24. ¿Cuál es el símbolo de la especie que está constituida por las partículas subatómicas siguientes? *a*) 24*p*, 28*n*, 24*e*; *b*) 20*p*, 20*n*, 20*e*; *c*) 33*p*, 42*n*, 33*e*; *d*) 53*p*, 74*n*, 53*e*.

25. ¿Cuál es el símbolo de la especie que está constituida por las partículas subatómicas siguientes? *a*) 94*p*, 150*n*, 94*e*; *b*) 79*p*, 118*n*, 76*e*; *c*) 34*p*, 45*n*, 34*e*; *d*) 56*p*, 80*n*, 56*e*.

26. La masa atómica del galio es de 69.723 uma. El galio tiene dos isótopos, ambos empleados en la medicina nuclear. Estos dos isótopos estables tienen masas de ^{69}Ga = 68.925580 uma y ^{71}Ga = 70.9247005 uma. Calcule el porcentaje de cada isótopo de procedencia natural del galio.

27. La masa atómica del rubidio es de 85.4678 uma. Las masas de los dos isótopos del rubidio de procedencia natural son: ^{85}Rb = 84.9118 uma y ^{87}Rb = 86.9092 uma. Calcule el porcentaje de cada isótopo del rubidio de procedencia natural.

28. El estroncio tiene cuatro isótopos con las siguientes masas: 83.9134 uma (0.56%), 85.9094 uma (9.86%), 86.9089 uma (7.00%) y 87.9056 (82.58%). Calcule la masa atómica del estroncio.

Tabla A

Tipo de átomo	Número atómico	Número de masa	Isótopo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
______	______	______	^{21}Ne	______	______	______
potasio	______	39	______	______	______	______
______	14	28	______	______	______	______
______	______	202	______	80	______	______

Tabla B

Tipo de átomo	Número atómico	Número de masa	Isótopo	Número de protones	Número de electrones	Número de neutrones
cobalto	______	______	______	______	______	32
______	______	______	^{11}B	______	______	______
______	______	______	______	______	25	30
______	______	182	______	______	78	______

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

29. ¿Cuál es la masa atómica de un elemento hipotético que se compone de los isótopos siguientes en la abundancia relativa que se indica?

Isótopo	Masa isotópica (uma)	Abundancia natural %
1	94.9	12.4
2	95.9	73.6
3	97.9	14.0

30. El hierro que se encuentra en la naturaleza se compone de cuatro isótopos cuya abundancia se indica a continuación. A partir de la masa y abundancia relativa de estos isótopos, calcule la masa atómica del hierro de procedencia natural.

Isótopo	Masa isotópica (uma)	Abundancia natural %
^{54}Fe	53.9396	5.82
^{56}Fe	55.9349	91.66
^{57}Fe	56.9354	2.19
^{58}Fe	57.9333	0.33

31. Calcule la masa atómica del níquel a partir de la información siguiente.

Isótopo	Masa isotópica (uma)	Abundancia natural %
^{58}Ni	57.9353	68.08
^{60}Ni	59.9308	26.22
^{61}Ni	60.9311	1.14
^{62}Ni	61.9283	3.63
^{64}Ni	63.9280	0.93

32. La masa atómica del cobre es de 63.546 uma. Las masas de los dos isótopos del cobre de procedencia natural son: ^{63}Cu = 62.9298 uma y ^{65}Cu = 64.9278 uma. Calcule el porcentaje de ^{63}Cu que hay en el cobre de procedencia natural.

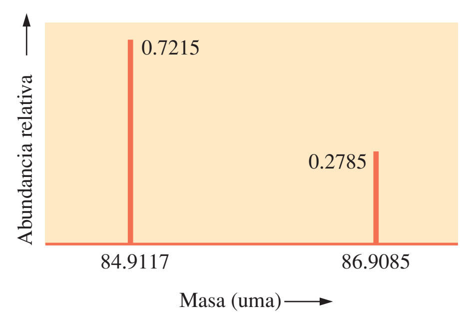
© Charles D. Winters

Cobre nativo

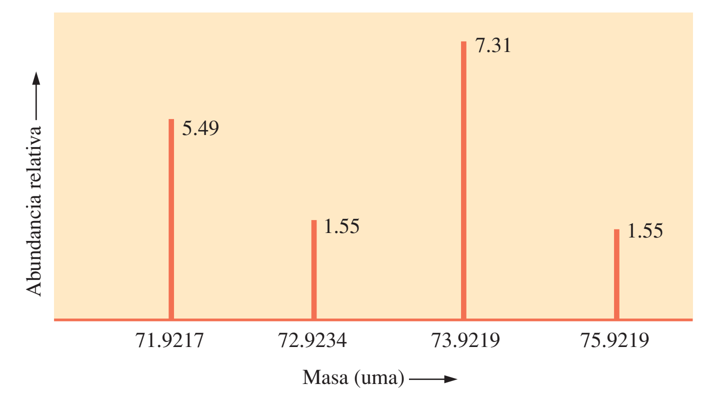
33. La plata se compone de dos isótopos de procedencia natural: ^{107}Ag, con masa de 106.90509 uma y ^{109}Ag, con masa de 108.9047 uma. La masa atómica de la plata es de 107.8682 uma. Determine la abundancia porcentual de los dos isótopos de la plata de procedencia natural.

34. Utilice *únicamente* la tabla 4.3 para calcular la masa atómica del oxígeno y del cloro. ¿Sus respuestas concuerdan con las masas atómicas de esta tabla?

35. El espectro de masas siguiente corresponde a los iones con carga 1+ de un elemento. Calcule la masa atómica del elemento. ¿De qué elemento se trata?



36. Suponga que mide el espectro de masas de los iones con carga 1+ del germanio, masa atómica = 72.61 uma. Desafortunadamente, el registro del espectrómetro de masas se atoró al principio y luego al final del experimento. Sólo obtiene el espectro parcial siguiente, el cual *puede ser o no completo*. A partir de esta información que se le da aquí, ¿podría decir si falta uno de los isótopos del germanio? Si falta uno, ¿en qué parte de la gráfica debería aparecer?



37. Calcule la masa atómica del silicio con los datos siguientes de abundancia natural porcentual y masa de cada isótopo: 92.23% ^{28}Si (27.9769 uma); 4.67% ^{29}Si (28.9765 uma); 3.10% ^{30}Si (29.9738 uma).

© Charles D. Winters

Silicio

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

38. Calcule la masa atómica del cromo con los datos siguientes de abundancia natural porcentual y masa de cada isótopo: 4.35% ^{50}Cr (49.9461 uma); 83.79% ^{52}Cr (51.9405 uma); 9.50% ^{53}Cr (52.9406 uma); 2.36% ^{54}Cr (53.9389 uma).

Tabla periódica

39. Enuncie la ley periódica. ¿Qué significa esta ley?

40. ¿Cuál fue la aportación de Mendeleev a la construcción de la tabla periódica moderna?

41. Consulte un manual de química o un sitio en internet y busque el punto de fusión de los elementos de los periodos 2 y 3. Demuestre que el punto de fusión es una propiedad que varía en forma periódica para estos elementos.

42. ▲ La tabla periódica de Mendeleev se basó en la masa atómica creciente. La masa atómica del argón es mayor que la del potasio. Aun así, el argón aparece en la tabla periódica moderna antes que el potasio. Explique a qué se debe esto.

43. Estime la densidad del antimonio a partir de los valores de densidad siguientes (g/cm^3): As, 5.72; Bi, 9.8; Sn, 7.30; Te, 6.24. Señale cómo llegó a su respuesta. Busque la densidad del antimonio en otro libro que no sea el de texto y compare el valor que pronosticó con el que encontró y explique la concordancia entre ambos.

© Charles D. Winters

El antimonio se emplea para endurecer el plomo de los acumuladores para automóvil.

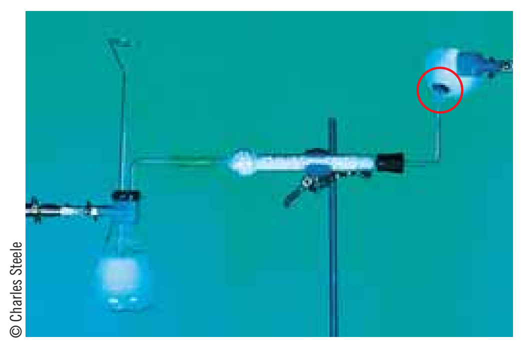
44. Estime la densidad del selenio a partir de los valores de densidad siguientes (g/cm^3): S, 2.07; Te, 6.24; As, 5.72; Br, 3.12. Señale cómo llegó a su respuesta. Busque la densidad del selenio en otro libro que no sea el de texto. Compare el valor que pronosticó con el que encontró y explique la concordancia entre ambos.

45. Estime el calor específico del antimonio a partir de los calores específicos siguientes (J/g · °C): As, 0.34; Bi, 0.14; Sn, 0.23; Te, 0.20. Indique cómo llegó a su respuesta.

46. Dados los puntos de fusión siguientes en °C, estime el valor del CBr_4: CF_4, −184; CCl_4, −23; CI_4, 171 (se descompone). Busque el punto de fusión del CBr_4 en otro libro que no sea el de texto y compare el valor que pronosticó con el que encontró y explique la concordancia entre ambos.

47. El calcio y el magnesio forman los siguientes compuestos: $CaCl_2$, $MgCl_2$, CaO, MgO, Ca_3N_2 y Mg_3N_2. Prediga la fórmula de un compuesto de *a*) magnesio y azufre, y *b*) bario y bromo.

48. La fórmula de algunos hidruros del segundo periodo de elementos representativos es: BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O y HF. Una prueba famosa en los laboratorios de criminología para detectar la presencia de arsénico (As) comprende la formación de arsina: el hidruro del arsénico. Prediga la fórmula de la arsina.


© Charles Steele

La arsina arde para formar una mancha negra.

49. Distinga claramente entre los términos siguientes y dé un ejemplo específico de cada uno: grupos (familias) de elementos y periodos de elementos.

50. Escriba nombre y símbolo de *a*) los metales alcalinotérreos, *b*) los elementos del grupo 4A, *c*) los elementos del grupo 2B.

51. Escriba nombre y símbolo de *a*) los metales alcalinos, *b*) los gases nobles y *c*) los elementos del grupo 4A.

52. Defina en forma clara y concisa los términos siguientes y ejemplifíquelos: *a*) metales, *b*) no metales y *c*) halógenos.

Radiación electromagnética

53. Calcule la longitud de onda, en metros, de la radiación de las frecuencias siguientes: *a*) 4.80×10^{15} s^{-1}; *b*) 1.18×10^{14} s^{-1}; *c*) 5.44×10^{12} s^{-1}.

54. Calcule la frecuencia de la radiación de cada longitud de onda siguiente: *a*) 8973 Å, *b*) 442 nm, *c*) 4.92 cm, *d*) 4.55×10^{-9} cm.

55. ¿Cuál es la energía de un fotón de cada una de las radiaciones del ejercicio 53? Exprese su respuesta en joules por fotón. ¿A qué regiones del espectro electromagnético corresponden estas radiaciones?

56. Los iones litio excitados emiten radiación a una longitud de onda de 670.8 nm en la región visible del espectro. (Este color característico suele utilizarse como prueba cualitativa para la identificación del Li^+.) Calcule *a*) la frecuencia y *b*) la energía de un fotón de esta radiación. ¿De qué color es la luz?

57. Calcule la energía, en joules por fotón, de la línea roja, 6573 Å, del espectro de descarga del calcio atómico.

58. El ozono de la atmosfera superior absorbe radiación ultravioleta, la cual induce la reacción química siguiente:

$$O_3(g) \rightarrow O_2 + O$$

¿Cuál es la energía de un fotón de 3400 Å que se absorbió? ¿Cuál es la energía de una mol de estos fotones?

59. ▲ Durante la fotosíntesis, la clorofila absorbe luz de longitud de onda de 440 nm y emite luz de longitud de onda de 670 nm. ¿De cuánta energía se dispone en

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

la fotosíntesis a partir de la emisión-absorción de una mol de fotones?

© H. Richard Johnston/Photodisc/Getty Images

Fotosíntesis

60. La estrella Alfa Centauri es la más cercana a nuestro sistema solar. Está a una distancia de 4.3 años luz. Convierta esta distancia a millas. Un año luz es la distancia a la que viaja la luz (en el vacío) durante un año. Considere que el espacio es en esencia un vacío.

Efecto fotoeléctrico

61. ¿Qué pruebas apoyan la idea de que la radiación electromagnética es *a*) semejante a las ondas y *b*) semejante a las partículas?

62. Describa la influencia de la frecuencia e intensidad de la radiación electromagnética sobre la corriente del efecto fotoeléctrico.

63. ▲ El cesio se utiliza a menudo en los "ojos eléctricos" para la apertura automática de puertas como una aplicación del efecto fotoeléctrico. La cantidad de energía que se requiere para ionizar (eliminar el electrón de) un átomo de cesio es de 3.89 electrón volt (1 eV = 1.60×10^{-19} J). Demuestre por cálculo si un rayo de luz amarilla de longitud de onda de 5830 Å causaría la ionización de un átomo de cesio.

64. ▲ Con referencia al ejercicio 63, ¿cuál sería la longitud de onda, en nanómetros, de la luz con exactamente la energía suficiente para ionizar un átomo de cesio? ¿De qué color sería esta luz?

Espectros atómicos y teoría de Bohr

65. *a*) Indique la diferencia entre un espectro atómico de emisión y un espectro atómico de absorción. *b*) Señale la diferencia entre un espectro continuo y un espectro de líneas.

66. ▲ Elabore un diagrama semejante al de la figura 4.18b que muestre un estado energético fundamental y tres estados energéticos excitados. Utilice flechas verticales para indicar lo que correspondería al espectro de absorción de este sistema.

67. ¿Por qué el modelo de Bohr del átomo de hidrógeno se conoce como el modelo del sistema solar?

68. ▲ Si cada átomo de una mol de átomos emite un fotón de longitud de onda de 5.50×10^3 Å, ¿cuánta energía se pierde? Exprese la respuesta en kJ/mol. Como referencia, una mol (16 g) de CH_4 genera 819 kJ de calor.

69. ¿Cuál es la ecuación de Balmer-Rydberg? ¿Por qué es una ecuación empírica?

70. El átomo de hidrógeno absorbe energía para que los electrones se exciten al nivel de energía $n = 7$. Entonces los electrones experimentan estas transiciones: 1) $n = 7 \rightarrow n = 1$; 2) $n = 7 \rightarrow n = 2$; 3) $n = 2 \rightarrow n = 1$. ¿Cuál de estas transiciones producirá un fotón con *a*) la menor energía; *b*) la mayor frecuencia; *c*) la longitud de onda más corta? *d*) ¿Cuál es la frecuencia de un fotón que resulta de la transición $n = 6 \rightarrow n = 1$?

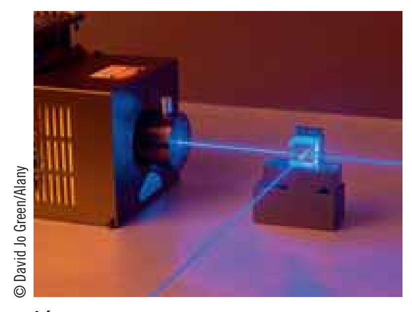
71. ▲ Se dan cinco niveles de energía en joules por átomo del átomo de helio cuya energía es superior a una energía de referencia *arbitraria*: 1) 6.000×10^{-19}; 2) 8.812×10^{-19}; 3) 9.381×10^{-19}; 4) 10.443×10^{-19}; 5) 10.934×10^{-19}. Construya un diagrama de niveles de energía del He y encuentre la energía del fotón *a*) que se absorbe en la transición electrónica del nivel 1 al nivel 5 y *b*) que se emite en la transición electrónica del nivel 4 al nivel 1.

72. Las líneas siguientes son prominentes en la región visible de los espectros de emisión de los elementos que se dan a continuación. ¿De qué color es la luz que corresponde a cada línea? *a*) litio, 4603 Å; *b*) neón, 540.0 nm; *c*) calcio, 6573 Å; *d*) potasio, $n = 3.90 \times 10^{14}$ Hz.

© Charles D. Winters

73. Los átomos de hidrógeno tienen una línea de absorción a 1026 Å. ¿Cuál es la frecuencia de los fotones absorbidos y cuál es la diferencia, en joules, entre el estado fundamental y el estado excitado del átomo?

74. Un láser de argón emite luz azul con longitud de onda de 488.0 nm. ¿Cuántos fotones emite este láser en 2.00 segundos, que opera a una potencia de 515 miliwatts? Un watt (una unidad de potencia) es igual a 1 joule/segundo.


© David Jo Green/Alamy

Láseres

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Visión onda-partícula de la materia

75. *a*) ¿Qué pruebas apoyan la idea de que los electrones son partículas? *b*) ¿Qué pruebas respaldan la idea de que los electrones son ondas?

76. *a*) ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie de un protón que se mueve a una velocidad de 2.50×10^7 m/s? La masa del protón es de 1.67×10^{-24} g. *b*) ¿Cuál es la longitud de onda de De Broglie de una piedra con masa de 30.0 g que se mueve a una velocidad de 2.00×10^5 m/h? ($\approx$ 100 mi/h). ¿Qué comparación puede hacerse de las longitudes de onda de los incisos *a*) y *b*) con el radio típico de los átomos? (Véanse los radios atómicos de la figura 5.1.)

77. ¿Cuál es la longitud de onda que corresponde a un neutrón de masa igual a 1.67×10^{-27} kg que se mueve a 2360 m/s?

78. ¿Cuál es la velocidad de una partícula α (un núcleo de helio) que tiene una longitud de onda de De Broglie de 0.529 Å?

Números cuánticos y orbitales atómicos

79. *a*) ¿Qué es un número cuántico? ¿Qué es un orbital atómico? *b*) ¿Cuántos números cuánticos se necesitan para especificar un solo orbital atómico? ¿Cuáles son estos?

80. ¿Cuáles son los valores posibles del número cuántico del momento angular de un electrón dado limitado por el valor de n?

81. Sin dar los intervalos de los valores posibles de los números cuánticos, n, ℓ, m_ℓ y m_s, describa brevemente qué información obtenemos de cada uno.

82. Dibuje un orbital que tenga los números cuánticos siguientes: $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$ y $m_s= m_s = -\frac{1}{2}$.

83. ¿Cuál es el número máximo de electrones de un átomo que pueden tener los números cuánticos siguientes? *a*) $n = 2$; *b*) $n= 3$ y $\ell = 1$; *c*) $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = 0$; *d*) $n = 3$, $\ell = 1, m_\ell = -1$ y $m_s = -\frac{1}{2}$.

84. ¿Cuál es el número máximo de electrones de un átomo que pueden tener los números cuánticos siguientes? *a*) $n = 3$ y $\ell = 1$; *b*) $n = 3$ y $\ell = 2$; *c*) $n = 3$, $\ell = 0$ y $m_\ell = 0$; *d*) $n = 3$, $\ell = 1$ y $m_\ell = -1$; *e*) $n = 3$, $\ell = 1, m_s = 0$ y $m_s = -\frac{1}{2}$.

85. ¿Cuáles son los valores de n y ℓ en las subcapas siguientes? *a*) 1*s*; *b*) 3*s*; *c*) 5*p*; *d*) 3*d*; *e*) 4*f*.

86. *a*) ¿Cuántos subniveles hay en el tercer nivel de energía principal? *b*) ¿Cuáles, si los hay, de estos subniveles tienen orbitales equivalentes? *c*) Dibuje, a la misma escala relativa, al menos un orbital de cada uno de estos subniveles.

87. *a*) Cuántos subniveles hay en el segundo nivel de energía principal? *b*) ¿Cuáles, si los hay, de estos subniveles tienen orbitales equivalentes? *c*) Dibuje, a la misma escala relativa, al menos un orbital de cada uno de estos subniveles.

88. ¿Cuántos orbitales individuales hay en la tercera capa? Escriba los números cuánticos n, ℓ, y m_ℓ de cada uno y desígnelos como *s*, *p*, *d* y *f*.

89. *a*) Escriba los valores posibles de ℓ cuando $n = 4$. *b*)Escriba el número de orbitales permitido 1) con los números cuánticos $n = 3$, $\ell = 1$; 2) con los números cuánticos $n = 2$, $\ell = 1$; 3) con los números cuánticos $n = 3$, $\ell = 1$, $m_\ell = -1$; 4) con los números cuánticos $n = 1$.

90. ¿Qué valores puede tomar m_ℓ para *a*) el subnivel *p*, *b*) el subnivel *f*, *c*) todos los subniveles donde $n = 1$?

91. Escriba un conjunto completo de números cuánticos (n, ℓ y m_ℓ) para cada uno de los siguientes orbitales: *a*) 5*f*, *b*) 4*d* y *c*) 2*s*.

92. ¿Cuántos orbitales corresponden a cada una de las siguientes designaciones? *a*) 3*p*, *b*) 4*p*, *c*) $4p_x$, *d*) 6*d*, *e*) 6*d*; *f*) 5*d*; *g*) $n = 5$; *h*) 7*s*.

93. Las series siguientes de números cuánticos incorrectos se escribieron en el orden n, ℓ, m_ℓ y m_ℓ y m_s para electrones apareados o para un electrón en un orbital. Corríjalos, suponiendo que los valores de n son correctos. *a*) 1, 0, 0, $+\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$; *b*) 2, 2, 1, $\frac{1}{2}$; *c*) 3, 2, 3, $\pm\frac{1}{2}$; *d*) 3, 1, 2, $+\frac{1}{2}$; *e*) 2, 1, -1, 0; *f*) 3, -0, -1, $-\frac{1}{2}$.

94. *a*) ¿Cómo son similares un orbital 1*s* y un átomo? ¿En qué difieren? *b*) ¿Cómo son similares un orbital $3p_x$ y un orbital $2p_y$ en un átomo? ¿En que difieren?

Configuración electrónica y tabla periódica

Para contestar los ejercicios de esta sección debe saber utilizar la posición de los elementos en la tabla periódica.

95. Utilice la notación orbital (⇅) para representar la configuración electrónica del estado fundamental de los elementos *a*) F, *b*) V, *c*) Br, *d*) Rh.

96. Utilice la notación orbital (⇅) para representar la configuración electrónica del estado fundamental de los elementos *a*) P, *b*) Ni, *c*) Ga, *d*) Cd.

97. Determine el número de electrones de la capa ocupada más externa de los elementos siguientes e indique el número cuántico principal de esa capa. *a*) Na, *b*) S, *c*) Si, *d*) Sr, *e*) Ba, *f*) Br.

98. Las configuraciones del estado fundamental siguientes son incorrectas. Explique por qué lo son y corríjalas.

a) Si 1*s* ⇅ 2*s* ⇅ 2*p* ⇅ ⇅ ⇅ 3*s* ↑ 3*p* ↑ ↑ ↑
b) Ni [Ar] 4*s* ↑ 3*d* ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ↑
c) S [Ne] 3*s* ⇅ 3*p* ⇅ ⇅

99. Las configuraciones del estado fundamental siguientes son incorrectas. Explique por qué lo son y corríjalas.

a) Ca 1s ⇅ 2s ⇅ 2p ⇅ ⇅ ⇅ 3s ↑ 3p ↑
b) V [Ar] 3d ↑ ↑ ↑ ↑ ↑
c) F 1s ⇅ 2s ↑ 2p ⇅ ⇅ ⇅

100. Un átomo neutro tiene dos electrones con $n = 1$, ocho electrones con $n = 2$, ocho electrones con $n = 3$ y dos electrones con $n = 4$. Suponga que este elemento tiene la configuración del estado fundamental.
a)¿Cuáles son el número atómico, símbolo y nombre de este elemento?
b)¿En qué periodo de la tabla periódica se encuentra este elemento?
c)¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece este elemento?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

d) ¿Cuál es el número total de electrones *s* de este átomo?
e) ¿Cuál es el número total de electrones *p* de este átomo?
f) ¿Cuál es el número total de electrones *d* de este átomo?

101. Un átomo neutro tiene dos electrones con $n = 1$, ocho electrones con $n = 2$, dieciséis electrones con $n = 3$ y dos electrones con $n = 4$. Suponga que este elemento tiene la configuración del estado fundamental.

a) ¿Cuáles son el número atómico, símbolo y nombre de este elemento?
b) ¿En qué periodo de la tabla periódica se encuentra este elemento?
c) ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece este elemento?
d) ¿Cuál es el número total de electrones *s* de este átomo?
e) ¿Cuál es el número total de electrones *p* de este átomo?

102. Utilice el apéndice B para escribir el símbolo de los primeros cinco elementos, por número atómico, que tengan un electrón desapareado en un orbital *s*. Identifique el grupo de la tabla periódica al que pertenecen la mayor parte de estos elementos.

103. Haga una lista de los elementos cuyo número atómico sea de 20 o menor que tengan uno o más electrones desapareados en orbitales *p*. Identifique el grupo de la tabla periódica al que pertenecen estos elementos.

104. Dados el número de electrones de la capa más externa y el número cuántico principal de esa capa, identifique el elemento o elementos posibles. *a*) 1 electrón, primera capa; *b*) 3 electrones, segunda capa; *c*) 3 electrones, tercera capa; *d*) 2 electrones, séptima capa; *e*) 4 electrones, tercera capa; *f*) 8 electrones, quinta capa.

105. Escriba la configuración electrónica del estado fundamental de los elementos del ejercicio 95 usando la notación abreviada. Ésta es $[He]2s^22p^6$, y así sucesivamente.

106. Escriba la configuración electrónica del estado fundamental de los elementos del ejercicio 96 usando la notación abreviada. Ésta es $[He]2s^22p^6$, y así sucesivamente.

107. Enuncie el principio de exclusión de Pauli. ¿Alguna de las configuraciones electrónicas siguientes violaría esta regla? *a*) $1s^3$; *b*) $1s^22s^22p_x^{\ 2}2p_y^{\ 3}$; *c*) $1s^22s^22p_x^{\ 2}$; *d*) $1s^22s^23s^2$? Explique su respuesta.

108. Enuncie la regla de Hund. ¿Alguna de las configuraciones electrónicas siguientes violaría esta regla? *a*) $1s^2$; *b*) $1s^22s^22p_x^{\ 2}$; *c*) $1s^22s^22p_x^{\ 1}2p_y^{\ 1}$; *d*) $1s^22s^12p_x^{\ 1}2p_z^{\ 1}$; *e*) $1s^22s^12p_x^{\ 2}2p_y^{\ 1}2p_z^{\ 1}$? Explique su respuesta.

109. ▲ Clasifique las configuraciones electrónicas siguientes como *i*) un estado fundamental, *ii*) un estado excitado o *iii*) un estado prohibido: *a*) $1s^22p^3$; *b*) $[Kr]4d^{10}5s^3$; *c*) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{12}4s^2$; *d*) $1s^22s^22p^63s^23p^62d^1$; *e*) $1s^22s^22p^83s^23p^5$.

110. ¿Cuáles de los elementos con número atómico 11 o menor son paramagnéticos cuando están en estado atómico?

111. La industria de los semiconductores depende de elementos como Si, Ga, As, Ge, B, Cd y S. Escriba la configuración electrónica predicha de cada elemento.

112. La fabricación de semiconductores cerámicos de alta temperatura depende de elementos como Cu, O, La, Y, Ba, Tl y Bi. Escriba la configuración electrónica predicha de cada elemento. (Si es necesario, consulte el apéndice B.)

113. El sodio y el potasio suelen encontrarse juntos en forma de iones en la naturaleza. *a*) Escriba la configuración electrónica del sodio y el potasio. *b*) ¿En que se asemejan? *c*) ¿En qué difieren?

© Charles D. Winters
Potasio metálico

© Charles D. Winters
Sodio metálico

114. ¿A qué elementos representan las configuraciones electrónicas siguientes?

a) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^3$
b) $[Kr]\ 4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^3$
c) $[Kr]\ 4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}5f^{14}6s^26p^67s^2$
d) $[Kr]\ 4d^55s^2$
e) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^24s^2$

115. Repita el ejercicio 104 para

a) $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^1$
b) $[Kr]4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^4$
c) $1s^22s^22p^63s^23p^5$
d) $[Kr]4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^67s^2$

116. Determine el número total de electrones *s*, *p* y *d* de los elementos siguientes: *a*) P; *b*) Kr; *c*) Ni; *d*) Zn; *e*) Ti.

117. Escriba la configuración electrónica de los elementos Be, Mg y Ca del grupo 2A (consulte la tabla al final del libro). ¿Qué semejanzas observa?

118. Elabore una tabla para escribir los valores de los cuatro números cuánticos de cada electrón de los átomos siguientes en su estado fundamental. *a*) Na, *b*) O, *c*) Ca.

119. Elabore una tabla para escribir los posibles valores de los cuatro números cuánticos de cada electrón de los átomos siguientes en su estado fundamental. *a*) Mg, *b*) S, *c*) Sc.

120. Escriba estructuras electrónicas generales de los elementos de los grupos A utilizando la notación ↑↓, donde *n* es el número cuántico principal del nivel de energía ocupado más alto.

	ns	*np*
1A	____	________
2A	____	________

y así sucesivamente.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

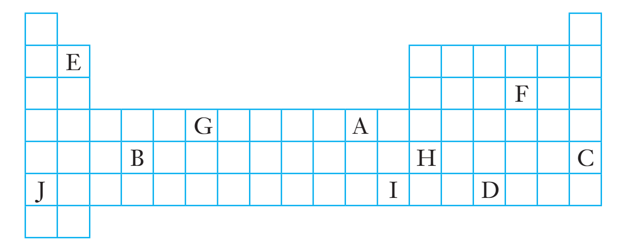
* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

121. Repita el ejercicio 120 utilizando la notación ns^xnp^y.

122. Escriba los números cuánticos n, ℓ y m_ℓ del electrón con energía más alta (o uno de los electrones de energía más alta si hay más de uno) de los átomos siguientes en su estado fundamental. *a*)Si; *b*) Ac; *c*) Cl; *d*) Pr.

123. Escriba los números cuánticos n, ℓ y m_ℓ del electrón con energía más alta (o uno de los electrones de energía más alta si hay más de uno) de los átomos siguientes en su estado fundamental. *a*) Se; *b*) Zn; *c*) Mg; *d*) Pu.

124. Escriba la configuración electrónica del estado fundamental de los elementos A a E.



125. Repita el ejercicio 124 para los elementos F a J.

126. ¿Cuántos electrones desapareados hay en los átomos de Na, Ne, Al, Be, Br, As y Ti?

127. *a*) Mencione la diferencia entre los términos "diamagnético" y "paramagnético" y ejemplifique el significado de cada cual. *b*) ¿Cómo se mide por medios experimentales el paramagnetismo?

128. ¿Cuáles de los iones o átomos siguientes poseen propiedades paramagnéticas? *a*) Br, *b*) Kr, *c*) Ne^+, *d*) Fe, *e*) Br^-.

129. ¿Cuáles de los iones o átomos siguientes poseen propiedades paramagnéticas? *a*) Cl^-, *b*) Ca^{2+}, *c*) Ca, *d*) Ar^-, *e*) Si.

Ejercicios conceptuales

130. En toda la bibliografía, la masa atómica del cloro aparece como 35.5, a pesar de que la masa de ningún átomo de cloro es de 35.5 uma. Explique esto.

131. Los químicos solían utilizar en forma indistinta los términos "peso atómico" y "masa atómica". Explique por qué sería mucho más exacto si, en lugar de estos dos términos, utilizáramos la frase "masa atómica promedio".

132. El diámetro de un átomo es aproximadamente 100 000 veces mayor que el diámetro del núcleo atómico. Suponga que un átomo se agranda hasta que su núcleo alcanza el tamaño de una pelota de básquetbol que tiene un diámetro de 9.39 pulgadas. Cuál sería el diámetro de este átomo agrandado?

133. Utilizando las configuraciones electrónicas de los elementos que se encuentran en el apéndice B y la regla de Hund, determine cuáles elementos tienen un par de electrones en cada orbital ocupado (no electrones individuales). ¿Son aproximadamente la mitad de los elementos, son un número muy pequeño o son un número bastante grande? ¿A qué grupos de elementos pertenecen?

134. Dibuje una representación tridimensional de los orbitales siguientes: *a*) $3p_x$, *b*) $2s$, *c*) $3d_{xy}$, *d*) $3d_{z^2}$.

135. Por lo general mostramos la forma de los orbitales como dibujos. ¿Cuáles son las limitaciones de estos dibujos?

136. Un átomo en su estado fundamental tiene 18 electrones. ¿Cuántos de estos electrones ocupan orbitales con valores de $\ell = 0$?

137. Suponga que los científicos fueran a descubrir un nuevo elemento que tuviera las propiedades de gas noble y que estuviera directamente abajo del radón en la tabla periódica. Suponiendo que los orbitales g de los elementos que lo preceden en el periodo aún no comenzaran a llenarse, ¿cuál sería el número atómico y configuración electrónica del estado fundamental de este nuevo elemento?

138. Para un átomo de litio, proporcione *a*) su configuración electrónica del estado fundamental, *b*) la configuración electrónica de uno de sus estados excitados de más baja energía, *c*) una configuración electrónica de un estado prohibido o imposible.

139. Suponga que pudiéramos excitar todos los electrones de una muestra de átomos de hidrógeno hasta alcanzar el nivel $n = 6$. Estos entonces emitirían luz conforme se fueran relajando a estados energéticos de menor energía. Algunos átomos experimentarían la transición $n = 6$ a $n = 1$, y otros podrían pasar de $n = 6$ a $n = 5$, y entonces de $n = 5$ a $n = 4$, y así sucesivamente. ¿Cuántas líneas esperaríamos observar en el espectro de emisión resultante?

140. Examine cada una de las siguientes afirmaciones. ¿Qué es incorrecto de cada afirmación? Cómo cambiaría cada afirmación para que esta fuera correcta?

a) El átomo de hidrógeno tiene un solo nivel de energía.
b) El átomo de litio tiene tres electrones, dos en el subnivel $1s$ y uno en el subnivel $2p$.
c) El número cuántico del momento angular, λ, de un electrón en el subnivel p tiene un valor de 2.
d) Tres electrones en el subnivel p ocuparían orbitales separados, por lo que uno sería positivo (+1), uno seria neutro (0) y uno sería negativo (−1).
e) Dos electrones en el mismo orbital deben tener siempre el mismo espín.

141. La antimateria se compone de antipartículas en la misma forma en la que la materia está compuesta por partículas. Para cada partícula subatómica existe una antipartícula con la misma masa pero de carga opuesta. El antielectrón (o positrón) tiene carga positiva, y el antiprotón tiene carga negativa. En 1995, la Organización Europea de Investigaciones Nucleares (conocida como CERN) anunció que había creado exitosamente nueve átomos de antihidrógeno utilizando estas antipartículas. Describa la composición de un átomo de antihidrógeno. ¿Qué se encuentra en su núcleo y que se encuentra fuera de él?

Construyendo su conocimiento

142. En la naturaleza hay dos isótopos del hidrógeno (^1H, >99%, y ^2H, <1%) y dos isótopos del cloro (^{35}Cl, 76% y ^{37}Cl, 24%). *a*) ¿Cuántas masas diferentes de

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

moléculas de HCl podrían formarse a partir de estos isótopos? *b*) ¿Cuál sería la masa aproximada de cada molécula expresada en unidades de masa atómica? (Utilice masas atómicas redondeadas al número entero próximo.) *c*) Ordene estas moléculas de HCl según su abundancia relativa decreciente.

143. CH_4 es metano. Si en una muestra dada de metano los únicos isótopos presentes fueran ^{1}H, ^{2}H, ^{12}C y ^{13}C, escriba las fórmulas y las masas formulares diferentes que podrían existir en esa muestra. (Utilice masas atómicas redondeadas al número entero próximo.)

144. El sodio puede identificarse con facilidad en solución mediante su emisión fuerte a $\lambda = 589$ nm. Según la ecuación de Einstein $E = mc^2$ (donde *m* es la masa), esta cantidad de energía podría convertirse en masa. ¿Cuál es la masa que equivale a un fotón que emite un átomo de sodio excitado? ($1\ J = 1\ kg \times m^2/s^2$).

145. Se le pidió a una estudiante que calculara la longitud de onda y la frecuencia de la luz que emite un electrón al efectuar las transiciones siguientes: *a*) $n = 6 \rightarrow n = 2$, y *b*) $n = 6 \rightarrow n = 3$. También se le pidió determinar si podría detectar visualmente alguna de estas transiciones electrónicas. ¿Son sus respuestas siguientes correctas? Si no lo son, corríjalas.

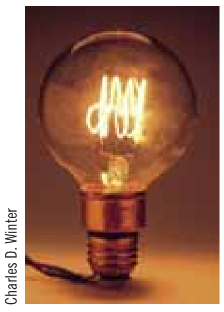
a) $1/\lambda = (1.097 \times 10^7/m)(1/2^2 - 1/6^2) = 2.44 \times 10^6/m;\ \lambda = 244\ nm$

b) $1/\lambda = (1.097 \times 10^7/m)(1/3^2 - 1/6^2) = 9.14 \times 10^5/m;\ \lambda = 1090\ nm$

La estudiante concluyó que no podría ver ninguna de esas transiciones porque ninguna correspondía a la región visible del espectro.

146. Cuando los compuestos de bario se calientan sobre una llama, hay emisión de luz verde de longitud de onda de 554 nm. ¿Cuánta energía se pierde cuando una mol de átomos de bario emite un fotón de esta longitud de onda?

147. Un foco de 60 watts consume energía a un ritmo de $60J \times s^{-1}$. Casi toda la luz emitida corresponde a la región infrarroja y menos del 5% aparece como luz visible. Calcule el número de fotones emitidos por segundo. Suponga simplemente que el 5.0% de la luz es visible y que toda la luz visible tiene una longitud de onda de 550 nm (amarilla-verde).


Charles D. Winter

Foco incandescente

148. Una estación de radio transmite música clásica en la frecuencia de 89.5 MHz. ¿Cuál es la longitud de onda en metros de esta señal?

149. *a*) ¿Cuántos electrones hay en 25.0 g de cobre? *b*) ¿Cuántos electrones hay en una mol de moléculas de flúor?

150. *a*) ¿Cuántos electrones hay en una mol de moléculas de nitrógeno? *b*) ¿Cuántos electrones hay en 30.0 g de agua?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de la información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

151. En **www.chemsoc.org/viselements**, **www.webelements.com** o algún otro sitio web adecuado, localice la información para el escandio, vanadio, cromo y cobre que le sirva para contestar las siguientes preguntas:

a) ¿Cuál de los cuatro elementos enlistados se aisló por primera vez en un laboratorio en México?
b) ¿Cuál se descubrió primero?
c) ¿Cuál de los cuatro elementos no es (son) esencial(es) en nuestra dieta?
d) ¿Cuál tiene sólo dos números de oxidación conocidos?

152. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http:// www.google.com**) y busque una tabla de los isótopos de procedencia natural de todas las muestras de níquel. A partir de esos datos, calcule la masa atómica del níquel. ¿Cuánto concuerda su respuesta con el valor que se encuentra en la tabla periódica? ¿Cuánto concuerdan los valores que obtuvo con los del ejercicio 31?

153. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http:// www.google.com**) y busque una tabla de los isótopos de procedencia natural de todas las muestras de cromo. ¿Cuántos neutrones hay en un átomo de cada isótopo estable del cromo? ¿Cuánto concuerdan los valores que obtuvo con los del ejercicio 38?

154. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http:// www.google.com**) y busque la biografía de sir Isaac Newton. ¿Qué edad tenía cuando entró a la escuela? ¿Qué edad tenía cuando murió?

155. Vaya a **http://numericana.com/answer/humor.htm#units**. *a*) Busque el valor del *microcentury* (microsiglo) expresado en minutos. *b*) Busque las llamadas *New Scientific Units* (Nuevas unidades científicas) y mencione sus dos favoritas.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Periodicidad química

© Charles D. Winters

La reacción del H_2O con el Li (*izquierda*) para producir LiOH y $H_2(g)$ es mucho más lenta que la reacción análoga entre H_2O y Na (*derecha*). La mayor reactividad del sodio respecto de la del litio es una de las muchas tendencias de la periodicidad química que se estudiarán en este capítulo.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Comprender y utilizar con eficacia la tabla periódica
- Discutir la periodicidad química de las propiedades físicas siguientes:
  - Radio atómico
  - Energía de ionización
  - Afinidad electrónica
  - Radio iónico
  - Electronegatividad
  - Estado de oxidación
- Asignar números de oxidación a los elementos cuando están libres, en compuestos, o en iones
- Describir la periodicidad química de las reacciones del
  - Hidrógeno
  - Oxígeno
- Describir la periodicidad química de los compuestos de
  - Hidrógeno
  - Oxígeno

5.1 Más sobre la tabla periódica

En el capítulo 4 se describió el desarrollo de la tabla periódica, parte de la terminología asociada con ella y su principio rector: la **ley periódica**.

Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de su número atómico.

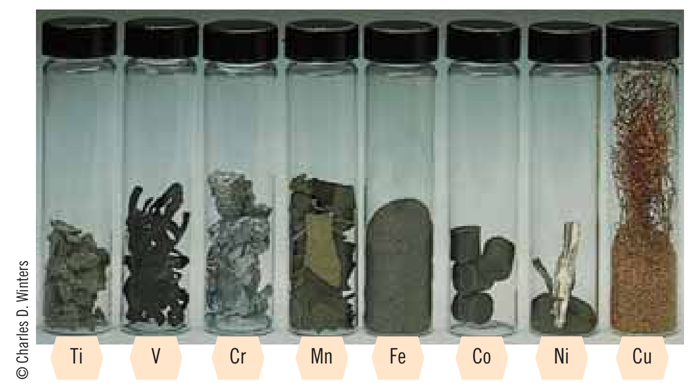
En el capítulo 4, describimos las configuraciones electrónicas de los elementos. En la forma larga de la tabla periódica, los elementos están ordenados en bloques según los tipos de orbitales que se van ocupando (revise con mucha atención la tabla 4.9 y la figura 4.32). Vimos que las configuraciones electrónicas de los grupos A se pueden predecir a partir de su posición en la tabla periódica; sin embargo, también señalamos que hay algunas irregularidades en los grupos B.

Ahora podemos clasificar a los elementos de acuerdo con su configuración electrónica, un sistema que es de mucha utilidad.

Gases nobles. Por muchos años, los elementos del grupo 8A —los gases nobles— recibieron el nombre de gases inertes ya que no se conocían reacciones químicas para estos elementos. Ahora sabemos que los miembros más pesados son capaces de formar compuestos, en su mayoría con flúor y oxígeno. Salvo el helio, estos elementos tienen ocho electrones en su capa más externa ocupada, la cual se puede representar mediante la configuración electrónica… ns_2np_6.

Elementos representativos. Los grupos A de la tabla periódica reciben el nombre de elementos representativos. Su "último" electrón se asigna a un orbital externo de tipo *s* o *p*. Las propiedades de estos elementos exhiben variaciones distintas y muy regulares con el cambio de número atómico.

▶ Las propiedades de los elementos se correlacionan con su posición en la tabla periódica; los químicos utilizan la tabla periódica como guía invaluable en la búsqueda de nuevos materiales útiles.



Algunos metales de transición (*de izquierda a derecha*): Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu.

Tabla periódica

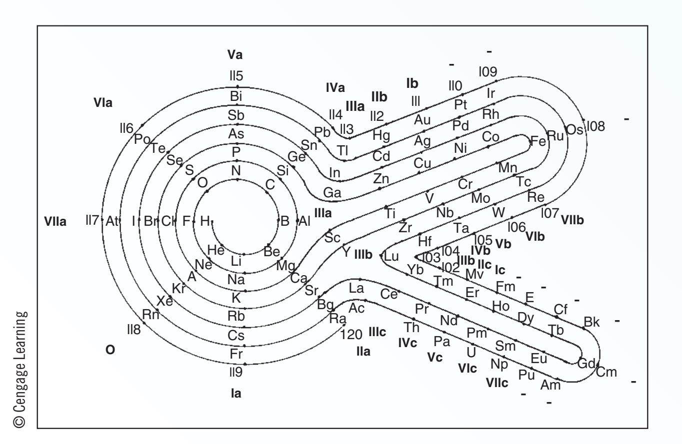
La tabla periódica es uno de los primeros temas con los que se encuentra un estudiante de química y aparece de manera invariable en libros de texto, salones de conferencias y laboratorios. Los científicos la consideran como referencia indispensable; es más, hace menos de 150 años la idea de ordenar los elementos por número o masa atómica se consideraba absurda. En 1866, en una reunión de la Sociedad de Química en Burlington House, Inglaterra, J. A. R. Newlands (1837–1898) presentó una teoría que él llamó ley de las octavas, la cual decía que cuando los elementos se ordenaban según su masa atómica creciente, aquellos que se encontraban separados por 8 sitios serían similares, de manera similar a las notas en el teclado de un piano. Las reacciones de sus colegas pueden resumirse en la frase dicha por un tal profesor Foster: "¿Ha pensado en ordenar los elementos según la letra inicial de su nombre? Tal vez saldrían a la luz mejores conexiones entre los elementos de esa manera".

No es de sorprender que al pobre de Newlands no se le tomara en serio. En la década de 1860, se disponía de poca información para ilustrar las relaciones entre los elementos. Sólo 62 de ellos se habían diferenciado de las sustancias más complejas cuando Mendeleev anunció su descubrimiento de la ley periódica en 1869.

El descubrimiento de Mendeleev fue el resultado de muchos años de trabajo arduo. Reunió información sobre los elementos de todos los confines de la Tierra, escribiendo a sus colegas, estudiando libros y artículos y repitiendo experimentos para confirmar datos. Anotó la estadística de cada elemento en tarjetas y las clavó en la pared de su laboratorio, donde las ordenaba y reordenaba una y otra vez hasta convencerse de que el orden era correcto. Una actitud especialmente perspicaz aunada al talento de Mendeleev hizo que se percatara de los elementos que faltaban en la tabla y que fuera capaz de predecir las propiedades de esas sustancias (galio, escandio y germanio).

Desde su nacimiento en 1869, la tabla periódica se ha discutido y revisado muchas veces. Gracias a los descubrimientos espectroscópicos y de otros tipos se llenaron los espacios vacíos que dejó Mendeleev y se agregó una nueva columna, la de los gases nobles. A medida que los científicos aprendieron más sobre la estructura atómica, se cambió la base del ordenamiento de masa atómica a número atómico. Los desconcertantes elementos de transición *f* se separaron y se les dio un sitio especial, junto a muchos de los elementos radiactivos creados por bombardeo atómico. Incluso se ha intentado rediseñar la forma de la tabla periódica, lo que ha dado como resultado la creación de tablas circulares, espirales y con formas exóticas como la que sugirió Charles Janet (mostrada a continuación).

Durante el siglo pasado, la química se convirtió en una ciencia que avanzaba con rapidez, por lo que los métodos e instrumentos que se utilizan suelen quedar obsoletos en pocos años. No obstante, es dudoso que nuestra vieja amiga, la tabla periódica, llegue a ser obsoleta. Puede experimentar modificaciones, pero siempre estará presente como una afirmación de las relaciones básicas en la química y como un monumento a la sabiduría e ingenio de su creador, Dmitri Mendeleev.



Representación alternativa de la tabla periódica, propuesta por Charles Janet, 1928.

***Un alquimista en busca de la piedra filosofal descubre el fósforo*, por Joseph Wright (1771).**

Descubrimiento del fósforo

La tecnología y su impacto en la sociedad siempre han intrigado a los artistas, lo cual fue particularmente cierto durante la Revolución Industrial, cuando la química estaba al borde de dejar de ser la "magia" alquímica para convertirse en una disciplina científica. Es fácil advertir cómo el científico, trabajando aislado en un laboratorio lleno de equipo extraño y tratando de explicarse el mundo natural, mantuvo cierta apariencia heroica para los artistas.

Uno de los acontecimientos más románticos de la actividad química durante ese periodo fue la presentación del cuadro *El alquimista en busca de la piedra filosofal descubre el fósforo (1771)*, del pintor inglés Joseph Wright de Derby (1734–1797). En la pintura de Wright, un solemne alquimista barbado había obtenido un nuevo elemento por destilación. Conforme la sustancia iba cayendo en el matraz, comenzaba a resplandecer en la oscuridad, iluminando el laboratorio con una luz blanca misteriosa que puso de rodillas al imaginario científico asombrado. De hecho, el elemento fósforo recibió su nombre por esta propiedad, *fosforescencia*; ambas palabras provienen del griego *phosphoros* que significa "productor de luz".

Es probable que el descubrimiento real del fósforo no haya sido tan espectacular como lo concibió Wright. En 1669, el químico alemán Henning Brand fue el primero en separar el fósforo de la orina por un proceso mucho más laborioso que el representado por el pulcro aparato de destilación de la pintura de Wright. El primer paso de la preparación, como se describe en un tratado intitulado *Phosphoros Elementalis* (1726), en realidad comprendía vaciar 50 o 60 cubos de orina en tinas durante dos semanas "hasta que se pudriera y engendrara gusanos", un tema difícil para una ilustración del siglo XVIII.

El material resplandeciente fue tan novedoso que dos científicos contemporáneos de Brand ofrecieron buscar un comprador de la realeza para este proceso. En espera de una mejor recompensa en fecha posterior, Brand dio a ambos la receta del fósforo a cambio de pequeños regalos; sin embargo, uno de aquellos hombres reclamó para sí el crédito del descubrimiento repitiendo el trabajo de Brand en su laboratorio. Por mediación del otro, Brand recibió un contrato del Duque de Hanover por la obtención del fósforo; sin embargo, este pago no le satisfizo y fue sólo después de muchas cartas de demanda (junto con las de su esposa) que finalmente Brand recibió lo que él sentía que era una compensación justa por su descubrimiento.

Lisa Saunders Baugh

Elementos de transición *d*. Los elementos de los grupos B de la tabla periódica se conocen con el nombre de elementos de transición *d* o simplemente elementos de transición o metales de transición. Todos los elementos de las cuatro series de transición son metales y se caracterizan por la ocupación con electrones de los orbitales *d*; en otras palabras, los elementos de transición *d* tienen electrones en los orbitales *ns* y $(n - 1)d$, pero no en orbitales *np*. En la primera serie de transición, del Sc al Zn, hay electrones en los orbitales 4*s* y 3*d*, pero no en los orbitales 4*p*. Éstas se conocen como

Primera serie de transición (ocupación de orbitales 4*s* y 3*d*):	$_{21}Sc$ a $_{30}Zn$
Segunda serie de transición (ocupación de orbitales 5*s* y 4*d*):	$_{39}Y$ a $_{48}Cd$
Tercera serie de transición (ocupación de orbitales 6*s* y 5*d*):	$_{57}La$ y $_{72}Hf$ a $_{80}Hg$
Cuarta serie de transición (ocupación de orbitales 7*s* y 6*d*):	$_{89}Ac$ y $_{104}Rf$ a elemento 112

▶ Los lantánidos también se conocen como **tierras raras**. No son especialmente raros en comparación con el oro y el platino, por ejemplo, más bien están esparcidos de manera uniforme a lo largo de la corteza terrestre. También son difíciles de separar y purificar debido a que tienen propiedades químicas similares. Los depósitos más grandes y más concentrados de lantánidos están en China, que ha reducido su exportación debido al dramático aumento en su precio.

▶ Los elementos del grupo B son los metales de transición.

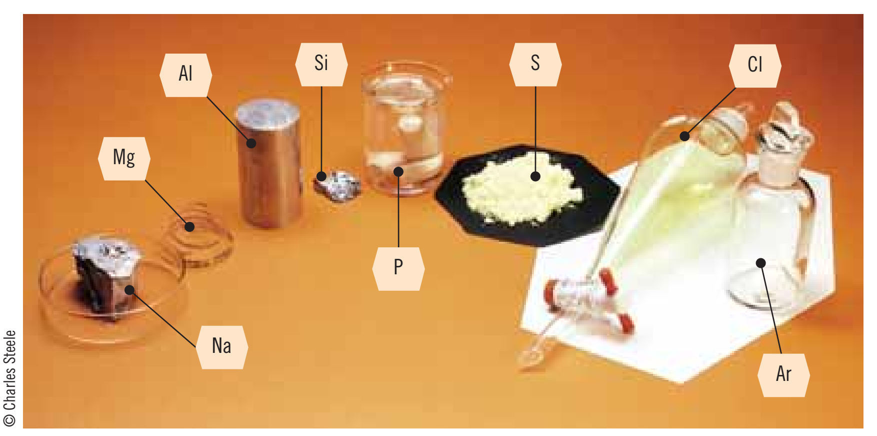
▶ En cualquier átomo, los electrones *más externos* son los que tienen el valor más alto del número cuántico principal, *n*.

Elementos de transición *f*. Algunas veces conocidos como **elementos de transición interna**, son elementos en los cuales se añaden electrones en los orbitales *f*. En estos elementos, la segunda capa a partir de la capa más externa ocupada, aloja de 18 a 32 electrones. Todos son metales. Los elementos de transición *f* se ubican entre los grupos 3B y 4B de la tabla periódica, los cuales son

Primera serie de transición *f* (lantánidos, ocupación de orbitales 4 *f*):	$_{58}Ce$ a $_{71}Lu$
Segunda serie de transición *f* (actínidos, ocupación de orbitales 5 *f*):	$_{90}Th$ a $_{103}Lr$

Las designaciones A y B de los grupos de elementos de la tabla periódica son un poco arbitrarias y pueden invertirse en algunas tablas periódicas. En otra designación estándar, los grupos se numeran del 1 al 18. El sistema que se usa en este libro es el de uso común en Estados Unidos. Los elementos que tienen el mismo número de grupo, pero letras distintas, coinciden relativamente en unas cuantas propiedades. El origen de las designaciones A y B reside en el hecho de que algunos compuestos de los elementos con el mismo número de grupo tienen fórmula semejante, pero propiedades por completo diferentes; por ejemplo, NaCl (1A) y AgCl (1B), $MgCl_2$ (2A) y $ZnCl_2$ (2B). Como veremos, las variaciones de las propiedades de los grupos B a lo largo de una línea no son tan regulares ni tan drásticas como las que se observan al recorrer una línea de los elementos de los grupos A.

Los electrones *más externos* son los que más influyen en las propiedades de los elementos. La adición de un electrón a un orbital *s* o *p* suele causar cambios profundos en las propiedades físicas y químicas; la adición de un electrón al orbital *d* o *f* tiene, de ordinario, efectos menores en las propiedades.



Elementos del periodo 3. Las propiedades van (*izquierda a derecha*) de sólidos (Na, Mg, Al, Si, P, S) a gases (Cl, Ar) y del más metálico (Na) al más no metálico (Ar). Las barras de fósforo blanco están en el vaso de precipitados bajo el agua porque en aire (O_2) se encenderían y arderían.

Propiedades periódicas de los elementos

Ahora investigaremos la naturaleza de la periodicidad. El hecho de conocer la periodicidad resulta valioso para comprender los enlaces entre los átomos en compuestos sencillos. Muchas propiedades físicas, como el punto de fusión, punto de ebullición y volumen atómico, exhiben variaciones periódicas. Por ahora, describiremos las variaciones de más utilidad para predecir el comportamiento químico, ya que los cambios en estas propiedades dependen de las configuraciones electrónicas, en especial de las configuraciones en la capa más externa ocupada y de cuán lejos está esta capa del núcleo atómico.

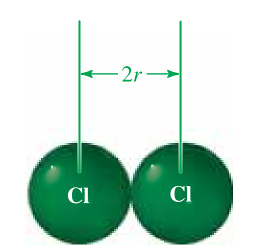
5.2 Radio atómico

En la sección 4.17 describimos los orbitales atómicos individuales en términos de probabilidades de distribución de los electrones en ciertas regiones del espacio. Así, podemos imaginar la nube de electrones total que rodea a un núcleo atómico como algo indefinido, sin límites o fronteras distinguibles; no podemos separar un átomo y medir su diámetro, como podemos medir el diámetro de una pelota de golf. Para todo propósito práctico, el tamaño de un átomo individual no puede definirse de manera exclusiva, por lo que se necesita de un enfoque indirecto. El tamaño de un átomo está determinado por su entorno inmediato, en especial por su interacción con los átomos que lo rodean. Por analogía, suponga que colocamos en forma ordenada pelotas de golf en una caja, y si conocemos la posición de las pelotas, el número de éstas y las dimensiones de la caja, podemos calcular el diámetro de una pelota individual. La aplicación de este razonamiento a los sólidos y sus densidades nos permite calcular valores para el tamaño atómico de muchos elementos. En otros casos, se determina el radio atómico a partir de la distancia observada entre átomos combinados entre sí; por ejemplo, la distancia que se mide entre los centros atómicos (núcleos) de la molécula de Cl_2 es de 2.00 Å, lo cual sugiere que el radio de *cada* átomo de cloro es de la mitad de la distancia interatómica, o 1.00 Å. Reunimos los datos que se obtienen de muchas mediciones para indicar el tamaño *relativo* de los átomos individuales.

▶ El radio atómico suele expresarse en **angstroms** (1 Å = 10^{-10} m) o en unidades SI, nanómetros (1 nm = 10^{-9} m) o *picómetros* (1 pm = 10^{-12} m). Para convertir Å en nm, recorremos el punto decimal un lugar a la izquierda (1 Å = 0.1 nm); por ejemplo, el radio de un átomo de Li es de 1.52 Å, o 0.152 nm. Para convertir Å en pm, recorremos el punto decimal dos lugares a la derecha; por lo tanto, 1.52 Å serían 152 pm. En muchas revistas europeas de química se utiliza el pm como unidad estándar de distancia atómica.

En la figura 5.1 se muestra el tamaño relativo de los átomos de los elementos representativos y de los gases nobles. Esto muestra la periodicidad en el radio atómico.

La **carga nuclear efectiva**, Z_{ef}, que experimenta un electrón de una capa más externa es menor que la carga nuclear real, Z, lo cual se debe a que la *atracción* de los electrones de la capa más externa por el núcleo queda compensada de manera parcial por la repulsión entre los electrones de la capa más externa y los electrones de las capas internas. Decimos que los electrones de las capas internas sirven de *pantalla*, o *protegen*, a los electrones de las capas más externas del efecto total de la carga nuclear. Este concepto de **efecto pantalla**, o de **protección**, nos permite comprender muchas tendencias periódicas de las propiedades atómicas.



El radio de un átomo, *r*, se define como la mitad de la distancia entre dos núcleos en moléculas *homonucleares*, como el Cl_2.

Considere un átomo de litio; éste tiene dos electrones en una capa ocupada, $1s^2$, y un electrón en el orbital $2s$, $2s^1$; el electrón del orbital $2s$ está protegido del núcleo de manera relativamente efectiva por los dos electrones que ocupan la capa ocupada del orbital $1s$. Por esta razón, el electrón $2s$ no "siente" la carga total 3+ del núcleo; sin embargo, la carga nuclear efectiva, Z_{ef}, que experimenta el electrón del orbital $2s$ no es de 1 (3 menos 2). El electrón de la capa más externa del litio tiene cierta probabilidad de encontrarse cerca del núcleo (véase la figura 4.22). Decimos que, en cierto grado, éste *penetra* la región de los electrones $1s$; esto es, los electrones $1s$ no protegen por completo del núcleo al electrón de la capa más externa, por lo que el electrón de la capa $2s$ "siente" una carga nuclear efectiva un poco mayor que 1+.

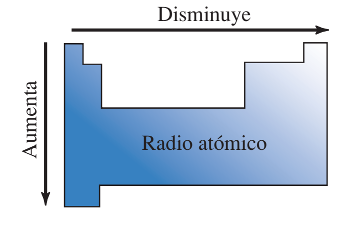
El sodio, elemento número 11, tiene diez electrones en las capas internas, $1s^22s^22p^6$, y un electrón en la capa más externa, $3s^1$. Los diez electrones de la capa interna del sodio sirven de pantalla (protegen) al electrón de la capa más externa de casi toda la carga nuclear de 11+. Recuerde que en el capítulo 4 vimos que la tercera capa ($n = 3$) está más lejos del núcleo que la segunda capa ($n = 2$). Por lo tanto, se puede apreciar que los átomos de sodio son más grandes que los de litio. Mediante un razonamiento similar podemos explicar por qué los átomos de potasio son más grandes que los de sodio y por qué el tamaño de los elementos de cada columna de la tabla periódica guarda una relación semejante.

En una familia (grupo vertical de la tabla periódica) de elementos representativos, el radio atómico aumenta de arriba abajo a medida que se añaden electrones a las capas más alejadas del núcleo.

Radio atómico

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
H 0.37							He 0.31
Li 1.52	Be 1.12	B 0.85	C 0.77	N 0.75	O 0.73	F 0.72	Ne 0.71
Na 1.86	Mg 1.60	Al 1.43	Si 1.18	P 1.10	S 1.03	Cl 1.00	Ar 0.98
K 2.27	Ca 1.97	Ga 1.35	Ge 1.22	As 1.20	Se 1.19	Br 1.14	Kr 1.12
Rb 2.48	Sr 2.15	In 1.67	Sn 1.40	Sb 1.40	Te 1.42	I 1.33	Xe 1.31
Cs 2.65	Ba 2.22	Tl 1.70	Pb 1.46	Bi 1.50	Po 1.68	At 1.40	Rn 1.41

Figura 5.1 Radio atómico de los elementos de los grupos A (representativos) y de los gases nobles, en angstroms, Å (consulte la sección 5.2). El radio atómico *aumenta al descender por un grupo* porque un número de electrones (8, 18 o 32 dependiendo de la fila y de la ocupación de los orbitales *d* o *f*) están siendo añadidos a capas más alejadas del núcleo. El radio atómico generalmente *disminuye al recorrer de izquierda a derecha un periodo dado*, a causa del incremento de la carga nuclear efectiva; los átomos de hidrógeno son los más pequeños, y los de cesio, los más grandes de procedencia natural.



Tendencia general del radio atómico de los elementos de los grupos A según su posición en la tabla periódica.

Conforme *recorremos* en forma horizontal la tabla periódica, los átomos se vuelven más pequeños debido al incremento de la carga nuclear efectiva aunque estén siendo añadidos más electrones. Considere a los elementos del B ($Z = 5$, $1s^22s^22p^1$) al neón ($Z = 10$, $1s^22s^22p^6$). En el B hay dos electrones con configuración de gas noble (núcleo), $1s^2$, y tres electrones en la segunda capa, $2s^22p^1$. Los dos electrones del núcleo eliminan eficientemente la mayoría del efecto de dos de los cinco protones del núcleo de boro. Así, los tres electrones del orbital más externo sólo "sienten" la atracción real de tres protones. El carbono ($Z = 6$, $1s^22s^22p^2$) tiene el mismo número de electrones internos ($1s^2$) que sirven de pantalla al boro, pero el protón extra presente en el núcleo aporta atracción adicional para "jalar" a los cuatro electrones más externos hacia el núcleo, lo que hace que el carbono sea más pequeño que el boro; este efecto se acentúa conforme nos movemos a la derecha. El Ne ($Z = 10$, $1s^22s^22p^6$) sigue teniendo sólo dos electrones en el núcleo, pero tiene diez protones en el núcleo que atraen aún más a los electrones más externos hacia él. Así, aunque el neón tiene más electrones que cualquier elemento de la segunda línea, su radio atómico es el más pequeño; sin embargo, el neón sólo es un poco más pequeño que el flúor debido a las repulsiones electrón–electrón que se oponen en forma parcial al incremento de la carga nuclear efectiva.

Conforme *recorremos un periodo de izquierda a derecha* de la tabla periódica, el radio atómico de los elementos representativos *disminuye* cada vez que agregamos un protón al núcleo y un electrón a una capa en particular.

En los elementos de transición, las variaciones no son tan regulares porque los electrones están siendo añadidos a una capa interna; sin embargo, la tendencia general de disminución del radio continúa conforme vamos recorriendo los metales del bloque *d* o los del *f*. El radio de todos los elementos de transición es más pequeño que el de los elementos de los grupos 1A y 2A del mismo periodo que les preceden.

Al examinar cuidadosamente la figura 5.1 se puede observar que hay dos excepciones a la regla de que el radio atómico disminuye a medida que uno se mueve a la derecha en una fila. Los elementos más pesados Te y Po son más grandes que los elementos anteriores. El aumento en tamaño es causado por una variedad de factores, algunos de los cuales están más allá del enfoque de un libro de química general. Una razón es el aumento en las repulsiones electrón−electrón provocado por la adición de un cuarto electrón *p* a dicha capa, lo que provoca que se vea forzado a formar un par de espines con uno de los tres electrones *p* desapareados. Esto deja únicamente dos electrones desapareados disponibles para formar enlaces. Los electrones *s* en estos elementos más pesados también son relativamente "inertes" y generalmente no se involucran en interacciones enlazantes. Por último, los orbitales *d* ocupados tienen una mayor energía debido a la atracción mucho más débil de sus electrones por las cargas nucleares. Esto provoca que haya repulsiones electrón−electrón más significativas entre los átomos de Te o Po. Estos factores trabajan todos juntos para debilitar los enlaces Te−Te y Po−Po en sus formas elementales, a partir de las cuales se calcula el radio atómico.

Ejemplo 5.1 Tendencias del radio atómico

Ordene los elementos siguientes según su radio atómico creciente y justifique este orden.

Cs, F, K, Cl

Estrategia

El K y Cs son metales del grupo 1A, en tanto que el F y Cl son halógenos (no metales 7A). En la figura 5.1 vemos que el radio atómico aumenta conforme descendemos por un grupo. Por lo tanto, K < Cs y F < Cl. El radio atómico disminuye de izquierda a derecha.

Respuesta

El orden en que aumenta el radio atómico es F < Cl < K < Cs.

Ahora debe resolver el ejercicio 16.

Recuerde las tendencias en el tamaño atómico —horizontalmente a lo largo de una fila y verticalmente dentro de una columna.

5.3 Energía de ionización

La *primera* **energía de ionización (EI_1)**, que también se conoce con el nombre de *primer potencial de ionización*, es

la cantidad mínima de energía que se necesita para separar al electrón menos fuertemente unido de un átomo gaseoso aislado para formar un ion con carga 1+.

Por ejemplo, la primera energía de ionización del calcio, (EI_1), es de 599 kJ/mol:

$$Ca(g) + 599\ kJ \longrightarrow Ca^{+}(g) + e^{-}$$

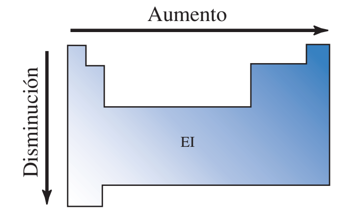
La *segunda* **energía de ionización** (EI_2) es la cantidad de energía que se necesita para separar el segundo electrón y para el calcio puede representarse como

$$Ca^{+}(g) + 1145\ kJ \longrightarrow Ca^{2+}(g) + e^{-}$$

Para un elemento dado, *EI_2 siempre es mayor que EI_1* porque es más difícil separar un electrón con carga negativa de un ion con carga positiva que del correspondiente átomo neutro. En la tabla 5.1 se da la primera energía de ionización de varios elementos.

Tabla 5.1 Primera energía de ionización (kJ/mol de átomos) de algunos elementos

H 1312																	He 2372
Li 520	Be 899											B 801	C 1086	N 1402	O 1314	F 1681	Ne 2081
Na 496	Mg 738											Al 578	Si 786	P 1012	S 1000	Cl 1251	Ar 1521
K 419	Ca 599	Sc 631	Ti 658	V 650	Cr 652	Mn 717	Fe 759	Co 758	Ni 757	Cu 745	Zn 906	Ga 579	Ge 762	As 947	Se 941	Br 1140	Kr 1351
Rb 403	Sr 550	Y 617	Zr 661	Nb 664	Mo 685	Tc 702	Ru 711	Rh 720	Pd 804	Ag 731	Cd 868	In 558	Sn 709	Sb 834	Te 869	I 1008	Xe 1170
Cs 377	Ba 503	La 538	Hf 681	Ta 761	W 770	Re 760	Os 840	Ir 880	Pt 870	Au 890	Hg 1007	Tl 589	Pb 715	Bi 703	Po 812	At 890	Rn 1037



Tendencias generales de la primera energía de ionización de los elementos de los grupos A respecto de su posición en la tabla periódica, aunque en los grupos 3A y 6A existen excepciones.

Con la energía de ionización se mide cuán unidos están los electrones en los átomos. En la ionización siempre se necesita energía para liberar a un electrón de la fuerza de atracción del núcleo. Una energía de ionización baja indica que los electrones se remueven fácilmente y, por lo tanto, que los iones positivos (cationes) se forman fácilmente. En la figura 5.2 se muestra una gráfica de la primera energía de ionización en función del número atómico de varios elementos.

Los elementos con baja energía de ionización (EI) pierden electrones con facilidad para formar cationes.

En la figura 5.2 podemos observar que en cada periodo, los gases nobles poseen la primera energía de ionización más elevada. Esto no debe sorprendernos porque sabemos que los gases nobles casi no reaccionan y que se requiere mucha más energía para eliminar un electrón de un átomo de helio (un poco menos de 4×10^{-18} J/átomo o 2372 kJ/mol) que para eliminar uno de un átomo neutro de cualquier otro elemento.

$$\text{He(g)} + 2372\ \text{kJ} \longrightarrow \text{He}^{+}\text{(g)} + e^{-}$$

▶ Según la ley de Coulomb, $F \propto \frac{(q^{+})(q^{-})}{d^{2}}$, la atracción por los electrones de la capa más externa es directamente proporcional a las cargas *efectivas* e inversamente proporcional al *cuadrado* de la distancia entre las cargas. Aunque la carga nuclear efectiva aumenta al descender por un grupo, el gran incremento de tamaño da lugar a una atracción neta más débil por los electrones externos y, por lo tanto, a una energía de ionización más baja.

La primera energía de ionización de los metales del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs) es muy baja. Cada uno de estos elementos tiene un solo electrón en su capa más externa ($\ldots ns^{1}$) y son los átomos más grandes de sus periodos. El primer electrón que se añade a una capa se elimina con facilidad para generar una configuración de gas noble. Conforme descendemos por el grupo, la primera energía de ionización se vuelve más pequeña y la fuerza de atracción que ejerce el núcleo con carga positiva por los electrones disminuye conforme aumenta el cuadrado de la distancia entre ellos. Por esta razón, a medida que aumenta el radio atómico en un grupo dado, la primera energía de ionización disminuye porque los electrones más exteriores están más alejados del núcleo.

La carga nuclear efectiva, Z_{ef}, aumenta al recorrer de izquierda a derecha un periodo. El incremento de la carga nuclear efectiva causa que los electrones más externos sean atraídos con mayor intensidad, lo cual hace que sean más difíciles de eliminar; por lo tanto, la primera energía de ionización, en general, *aumenta* al recorrer la tabla periódica de izquierda a derecha.

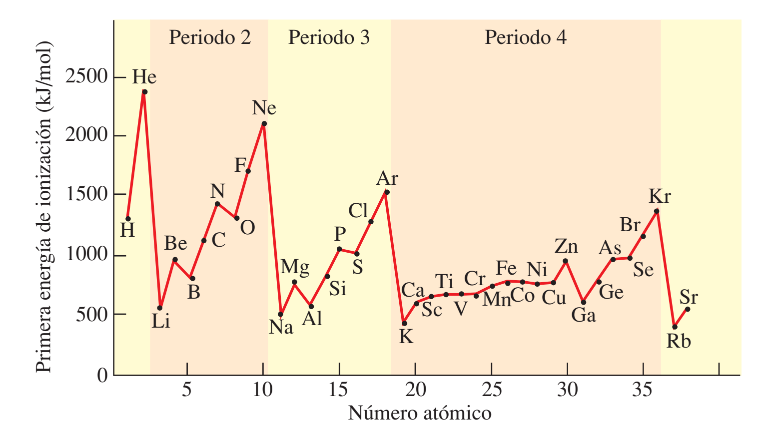


Figura 5.2 Gráfica de la primera energía de ionización de los primeros 38 elementos en función del número atómico. La primera energía de ionización de los gases nobles es muy grande y la energía de ionización de los metales 1A es baja. Advierta la semejanza en las variaciones de los elementos del periodo 2 (3 a 10) y la de los elementos del periodo 3 (11 a 18) así como la de los elementos del último grupo A. Las variaciones de los elementos de los grupos B no son tan pronunciadas como las de los grupos A.

La razón de esta tendencia en la primera energía de ionización es la misma que se utilizó en la sección 5.2 para explicar la tendencia en el radio atómico. La primera energía de ionización de los elementos del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) es mucho mayor que la de los elementos del grupo 1A de los mismos periodos, lo cual se debe a que el valor de Z_{ef} es mayor y el radio atómico es más pequeño; por lo tanto, sus electrones más externos son atraídos de manera más intensa que aquellos de los metales vecinos 1A. Es más difícil eliminar un electrón de un par en los orbitales *s* más externos ocupados de los elementos del grupo 2A que hacer lo mismo con un electrón de los orbitales *s* más externos semiocupados de los elementos del grupo 1A.

La primera energía de ionización de los elementos del grupo 3A (B, Al, Ga, In, Tl) no sigue la tendencia horizontal general. Ésta es *más baja* que la de los elementos 2A de los mismos periodos debido a que los elementos 3A sólo tienen un electrón en su orbital *p* más externo, y se requiere menos energía para eliminar el primer electrón *p* que el segundo electrón *s* de la capa más externa porque el orbital *p* tiene mayor energía (es menos estable) que un orbital *s* de la misma capa (valor de *n*).

En los grupos 3A a 5A, los electrones van ocupando uno a uno orbitales separados *np*, donde no se protegen entre sí en forma significativa. El incremento general de EI_1 de izquierda a derecha se ve interrumpido por una inflexión entre los elementos de los grupos 5A (N, P, As, Sb, Bi) y 6A (O, S, Se, Te, Po). Es probable que este comportamiento se deba a que el cuarto electrón *np* de los elementos del grupo 6A está apareado con otro electrón del mismo orbital, por lo que éste experimenta una mayor repulsión que la que tendría si ocupara un orbital por sí solo. Este incremento de repulsión supera el incremento de Z_{ef} y, por consiguiente, el cuarto electrón *np* de una capa más externa (elementos del grupo 6A) es más fácil de eliminar que (menor energía de ionización) el tercer electrón *np* de una capa más externa (elementos del grupo 5A). Luego de la inflexión entre los grupos 5A y 6A, la importancia del incremento de Z_{ef} supera la repulsión de los electrones que necesitan estar apareados, y se restablece el incremento general de la primera energía de ionización de izquierda a derecha.

▶ Al recorrer un periodo de la tabla periódica, se presenta una ligera interrupción de la energía de ionización creciente entre los grupos 2A y 3A (los electrones ocupan primero la subcapa *np*) y de nuevo entre los grupos 5A y 6A (los electrones primero se aparean en la subcapa *np*).

Conocer los valores relativos de la energía de ionización nos permite predecir si es probable que un elemento forme compuestos iónicos o moleculares (covalentes). Los elementos que poseen baja energía de ionización forman compuestos por pérdida de electrones para dar *cationes* (iones con carga positiva). Los elementos que tienen valores de energía de ionización intermedios forman, en general, compuestos moleculares al compartir electrones con otros elementos. Los elementos que poseen energía de ionización muy alta, como los de los grupos 6A y 7A, suelen ganar electrones para formar *aniones* (iones con carga negativa), con configuración electrónica de capa cerrada (gas noble).

▶ Ésta es una razón de por qué son importantes las tendencias de la energía de ionización.

Un factor que favorece que un átomo de un elemento *representativo* dé origen a un ion monoatómico de un compuesto es la formación de una configuración electrónica de gas noble estable. Los aspectos energéticos concuerdan con esta observación; por ejemplo, cuando 1 mol de Li del grupo 1A forma 1 mol de iones Li^+, absorbe 520 kJ/mol. El valor de EI_2 es catorce veces mayor, 7298 kJ/mol, y es prohibitivamente grande para la formación de iones Li^{2+} en condiciones ordinarias. Para que se formen iones Li^{2+}, tendría que eliminarse un electrón de la primera capa ocupada, lo cual es muy improbable. Los otros metales alcalinos se comportan de la misma manera, por razones semejantes.

▶ La configuración electrónica de gas noble sólo es estable cuando se trata de iones en *compuestos*. En efecto, el $Li^+(g)$ es 520 kJ/mol menos estable que el Li(g).

Las primeras dos energías de ionización del Be (grupo 2A) son de 899 y 1757 kJ/mol. No obstante, la EI_3 es más de ocho veces mayor, 14 849 kJ/mol; por eso, el Be forma iones Be^{2+}, pero no iones Be^{3+}. Los otros metales alcalinotérreos —Mg, Ca, Sr, Ba y Ra— se comportan de manera semejante y sólo los primeros miembros del grupo 3A, comenzando con el Al, forman iones 3+. El Bi y algunos de los metales de transición *d* y *f* también los forman. Vemos que la magnitud de las energías de ionización sucesivas apoyan las ideas de las configuraciones electrónicas que se estudiaron en el capítulo 4.

Debido a la gran energía que se requiere, *no se forman cationes monoatómicos sencillos con carga mayor de 3+ en condiciones ordinarias*.

Ejemplo 5.2 Tendencia de las primeras EI

Ordene los elementos siguientes según el valor creciente de su primera energía de ionización y justifique el orden que propone.

Na, Mg, Al, Si

Estrategia

De ordinario, la primera energía de ionización aumenta de izquierda a derecha en el mismo periodo, pero hay excepciones en los grupos 3A y 6A. El Al es un elemento 3A con un electrón en sus orbitales más externos *p*, $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$, lo cual hace que la primera energía de ionización sea más baja de lo esperado.

Respuesta

Existe una ligera inflexión en el grupo 3A en la gráfica de la primera EI en función del número atómico (véase la figura 5.2). El orden creciente de la primera energía de ionización es Na < Al < Mg < Si.

Ahora debe resolver el ejercicio 24.

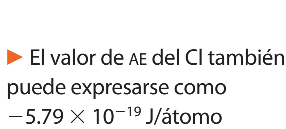
5.4 Afinidad electrónica

La **afinidad electrónica (AE)** de un elemento puede definirse como

> la cantidad de energía que se *absorbe* cuando se añade un electrón a un átomo gaseoso aislado para formar un ion de carga 1−.

▶ Esto concuerda con la convención termodinámica.

La convención es asignar un valor positivo cuando se absorbe energía y un valor negativo cuando se libera. La mayoría de los elementos no tiene afinidad por un electrón adicional; por lo tanto, su afinidad electrónica es igual a cero. La afinidad electrónica de los elementos helio y cloro puede representarse como



▶ El valor de AE del Cl también puede expresarse como -5.79×10^{-19} J/átomo o -3.61 eV/átomo. El electrón volt es una unidad de energía (1 eV= 1.6022×10^{-19} J).

$$He(g) + e^- \not\longrightarrow He^-(g) \qquad AE = 0 \text{ kJ/mol}$$
$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) + 349 \text{ kJ} \qquad AE = -349 \text{ kJ/mol}$$

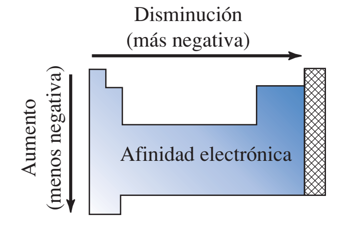
La primera ecuación nos dice que el helio no admitirá un electrón. La segunda ecuación nos indica que cuando una mol de átomos de cloro gaseoso gana un electrón para formar iones cloruro gaseoso se *liberan* 349 kJ de energía *(exotérmica)*. En la figura 5.3 se muestra una gráfica de la afinidad electrónica en función del número atómico de algunos elementos.

La afinidad electrónica comprende la *adición* de un electrón a un átomo gaseoso neutro. El proceso por el cual un átomo neutro X gana un electrón

$$X(g) + e^- \longrightarrow X^-(g) \qquad (AE)$$

no es el inverso del proceso de ionización

$$X^+(g) + e^- \longrightarrow X(g) \qquad (\text{inverso de } EI_1)$$



Tendencia general de la afinidad electrónica de los elementos de los grupos A según su posición en la tabla periódica. Hay muchas excepciones.

El primer proceso comienza con un átomo neutro, en tanto que el segundo comienza con un ion positivo; por lo tanto, los valores de la EI_1 y de la AE *no* son simplemente iguales en valor, pero de signo contrario. En la figura 5.3 vemos que, al recorrer un periodo de la tabla periódica,

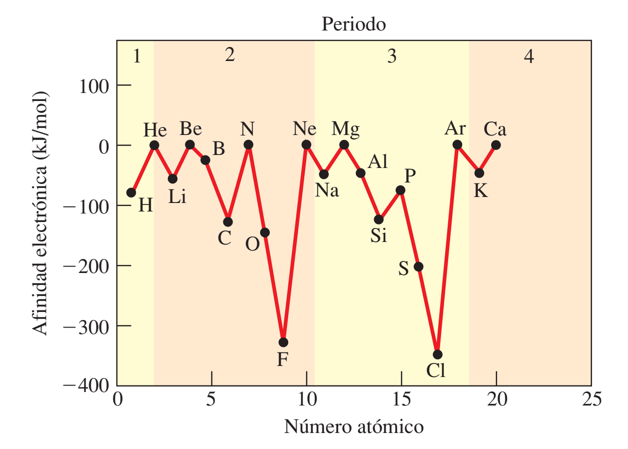


Figura 5.3 Gráfica de la afinidad electrónica en función del número atómico de los primeros 20 elementos. La tendencia general horizontal es que la afinidad electrónica se vuelve más negativa (se desprende más energía cuando se agrega un electrón extra) del grupo 1A al grupo 7A de un periodo dado. Existen excepciones en los elementos 2A y 5A.

la afinidad electrónica se vuelve, en general, más negativa de izquierda a derecha (excluyendo a los gases nobles), lo cual significa que casi todos los elementos representativos de los grupos 1A a 7A muestran gran atracción por un electrón extra de izquierda a derecha. La afinidad electrónica más negativa corresponde a los átomos de los halógenos, cuya configuración electrónica más externa es ns^2np^5. Estos forman aniones estables con configuración de gas noble, . . . ns^2np^6 al ganar un electrón.

> Los elementos con afinidad electrónica muy negativa ganan electrones con facilidad para formar iones negativos (aniones).

La "afinidad electrónica" es un término preciso y cuantitativo como la "energía de ionización", pero es difícil de medir. En la tabla 5.2 se muestran los valores de afinidad electrónica de algunos elementos.

Por muchas razones, las variaciones en las afinidades electrónicas no son regulares en un periodo. La tendencia general es: las afinidades electrónicas de los elementos se hacen más negativas de izquierda a derecha en cada periodo. Algunas excepciones que vale la pena mencionar son los elementos de los grupos 2A y 5A, que tienen valores menos negativos de los que sugiere la tendencia (véase la figura 5.3). Es muy difícil añadir un electrón al átomo de un metal 2A debido a que su orbital externo *s* está ocupado. Los valores para los elementos 5A son ligeramente menos negativos de lo esperado debido a que pueden estar sujetos a la adición de un electrón al conjunto de orbitales semiocupados *np* ($ns^2np^3 \rightarrow ns^2np^4$), lo cual requiere apareamiento. La repulsión resultante es mayor que las fuerzas de atracción incrementadas del núcleo.

▶ Este razonamiento es similar al que se utilizó para explicar los bajos valores de EI_1 para los elementos del grupo 6A.

Ejemplo 5.3 Tendencias en AE

Acomode los siguientes elementos colocando primero los que tengan una afinidad electrónica más negativa y después los que tengan una menos negativa.

K, Br, Cs, Cl

Estrategia

Los valores de afinidad electrónica suelen volverse más negativos de izquierda a derecha en un periodo, con excepción de los elementos del grupo 2A (Be) y 5A (N). Estos suelen hacerse más negativos de abajo hacia arriba.

Respuesta

El orden de las afinidades electrónicas de más negativo a menos negativo sería

(AE más negativa) $\quad Cl < Br < K < Cs \quad$ (AE menos negativa)

Esto significa que el cloro tiene una mayor tendencia a formar un ion 1−, mientras que el cesio es el que menos puede formarlo.

Ahora debe resolver los ejercicios 30 y 31.

▶ De hecho, el K y el Cs forman cationes 1+ fácilmente.

Tabla 5.2 Valores de afinidad electrónica (kJ/mol) de algunos elementos*

1	H −73								He 0
2	Li −60	Be (~0)		B −29	C −122	N 0	O −141	F −328	Ne 0
3	Na −53	Mg (~0)		Al −43	Si −134	P −72	S −200	Cl −349	Ar 0
4	K −48	Ca (~0)	Cu −118	Ga −29	Ge −119	As −78	Se −195	Br −324	Kr 0
5	Rb −47	Sr (~0)	Ag −125	In −29	Sn −107	Sb −101	Te −190	I −295	Xe 0
6	Cs −45	Ba (~0)	Au −282	Tl −19	Pb −35	Bi −91			

*Los valores estimados están entre paréntesis.

Siempre se requiere energía para acercar una carga negativa (electrón) a otra carga negativa (anión). Así que la adición de un segundo electrón a un anión 1− para formar un ion con carga 2− siempre es endotérmica. Por lo tanto, las afinidades electrónicas de los *aniones* siempre serán positivas.

5.5 Radio iónico

▶ La carga nuclear se mantiene constante cuando se forma el ion.

Muchos elementos de la parte izquierda de la tabla periódica reaccionan con otros elementos *perdiendo* electrones para formar iones con carga positiva. Cada elemento del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs) sólo tiene un electrón en su capa más externa (configuración electrónica. . .ns^1). Estos elementos reaccionan con otros elementos perdiendo un electrón para formar los iones Li^+, Na^+, K^+, Rb^+ y Cs^+ y adquieren así la configuración de gas noble. Un átomo neutro de litio, Li, posee tres protones en su núcleo y tres electrones, con su electrón más externo en el orbital 2*s*; sin embargo, un ion litio, Li^+, tiene tres protones en su núcleo, pero sólo dos electrones, ambos en el orbital 1*s*. En consecuencia, un ion Li^+ es mucho más pequeño que un átomo neutro de Li (véase la figura 5.4); de la misma manera, un ion sodio, Na^+, es considerablemente más pequeño que un átomo de sodio, Na. En la figura 5.4, se muestra el tamaño relativo de átomos y iones comunes de algunos elementos representativos.

Las especies **isoelectrónicas** tienen igual número de electrones. Vemos que los iones que forman los elementos del grupo 2A (Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}) son significativamente más pequeños que los iones *isoelectrónicos* que forman los elementos del grupo 1A del mismo periodo. El radio del ion Li+ es de 0.90 Å, en tanto que el del ion Be^{2+} es sólo de 0.59 Å, lo cual es de esperarse. Un ion berilio, Be^{2+}, se forma cuando un átomo de berilio, Be, pierde sus dos electrones 2*s*, mientras que la carga nuclear 4+ se mantiene constante, por lo que es de esperar que la carga nuclear 4+ del Be^{2+} atraiga a los dos electrones restantes con mucho más fuerza. La comparación del radio iónico de los elementos 2A con su radio atómico indica la validez de nuestro razonamiento. Mediante un razonamiento semejante podemos decir que los iones de los metales del grupo 3A (Al^{3+}, Ga^{3+}, In^{3+}, Tl^{3+}) deben ser aún más pequeños que los iones de los elementos de los grupos 1A y 2A de los mismos periodos.

Ahora consideremos a los elementos del grupo 7A (F, Cl, Br, I). Su configuración electrónica más externa es . . . ns^2np^5, y estos elementos pueden ocupar por completo sus orbitales más externos *p* *ganando* un electrón para adquirir la configuración de gas noble. Así, cuando un átomo de flúor (con siete electrones en su capa más externa) gana un electrón, se convierte en un ion fluoruro, F^-, con ocho electrones en su capa más externa; estos ocho electrones se re-

Comparación de los radios atómico y iónico

1A	2A	3A	5A	6A	7A
Li 1.52 / Li^+ 0.90	Be 1.12 / Be^{2+} 0.59		N 0.75 / N^{3-} 1.71	O 0.73 / O^{2-} 1.26	F 0.72 / F^- 1.19
Na 1.86 / Na^+ 1.16	Mg 1.60 / Mg^{2+} 0.85	Al 1.43 / Al^{3+} 0.68		S 1.03 / S^{2-} 1.70	Cl 1.00 / Cl^- 1.67
K 2.27 / K^+ 1.52	Ca 1.97 / Ca^{2+} 1.14	Ga 1.35 / Ga^{3+} 0.76		Se 1.19 / Se^{2-} 1.84	Br 1.14 / Br^- 1.82
Rb 2.48 / Rb^+ 1.66	Sr 2.15 / Sr^{2+} 1.32	In 1.67 / In^{3+} 0.94		Te 1.42 / Te^{2-} 2.07	I 1.33 / I^- 2.06
Cs 2.65 / Cs^+ 1.81	Ba 2.22 / Ba^{2+} 1.49	Tl 1.70 / Tl^{3+} 1.03			

Figura 5.4 Tamaño de los iones de los elementos representativos de los grupos A, en angstroms (Å), comparado con los átomos covalentes neutros (*verde*): los iones positivos (cationes, *azul*) siempre son más pequeños que los átomos neutros a partir de los cuales se forman; los iones negativos (aniones, *rojo*) siempre son más grandes que los átomos neutros de los cuales provienen.

pelen entre sí con más fuerza que los siete originales, por lo que la nube de electrones se expande; por lo tanto, el ion F^- es mucho mayor que el átomo neutro de F (véase la figura 5.4).

Un razonamiento semejante indica que el ion cloruro, Cl^-, debe ser más grande que el átomo neutro de cloro, Cl; los radios iónicos que se observan avalan estas predicciones.

Si comparamos el tamaño del átomo de oxígeno (grupo 6A) con el del ion óxido, O^{2-}, de nuevo encontramos que el ion con carga negativa es más grande que el átomo neutro. El ion óxido también es mayor que el ion isoelectrónico fluoruro porque el ion óxido tiene diez electrones retenidos por una carga nuclear de sólo 8+, en tanto que el ion fluoruro tiene diez electrones sostenidos por una carga nuclear de 9+. Comparar los radios no es una tarea tan sencilla cuando tratamos de hacerlo con átomos, iones positivos y negativos y iones de carga variable. A veces comparamos átomos con sus iones, átomos o iones ubicados en posición vertical en la tabla periódica o especies isoelectrónicas. Es conveniente seguir las reglas siguientes.

1. Los iones sencillos con carga positiva (cationes) siempre son más pequeños que los átomos neutros de los que provienen.
2. Los iones sencillos con carga negativa (aniones) siempre son más grandes que los átomos neutros de los que provienen.
3. El tamaño tanto de cationes como de aniones aumenta al descender por un grupo.
4. En una serie isoelectrónica, los radios disminuyen con el incremento del número atómico a causa del aumento de la carga nuclear.

Los compuestos anulares de gran tamaño pueden atrapar iones en forma selectiva con base en la capacidad de varios iones de acomodarse dentro de una cavidad del compuesto de gran tamaño. Este modelo de esferas y barras es un ejemplo de esto con un catión sodio en medio (átomo magenta). Las cargas parciales negativas en los átomos de oxígeno (*rojo*) atraen y ayudan a mantener unido el sodio dentro del anillo. Esta selectividad tiene lugar en el transporte a través de membranas en sistemas biológicos.

Una serie isoelectrónica de iones

	N^{3-}	O^{2-}	F^-	Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}
Radio iónico (Å)	1.71	1.26	1.19	1.16	0.85	0.68
Núm. de electrones	10	10	10	10	10	10
Carga nuclear	7+	8+	9+	11+	12+	13+

Ejemplo 5.4 Tendencia del radio iónico

Ordene los iones siguientes según su radio iónico creciente: *a*) Ca^{2+}, K^+, Al^{3+}; *b*) Se^{2-}, Br^-, Te^{2-}.

Estrategia

Algunos de los pares de iones son isoelectrónicos, de modo que podemos comparar su tamaño con base en la carga nuclear, así como hacer otras comparaciones con base en la capa ocupada más externa (valor mayor que *n*).

Respuesta

***a*)** El Ca^{2+} y el K^+ son isoelectrónicos (18 electrones cada uno) con una configuración electrónica de la capa más externa $3s^23p^6$. Como el Ca^{2+} posee una carga nuclear mayor (20+) que el K^+ (19+), el Ca^{2+}, retiene a sus 18 electrones con más fuerza y el Ca^{2+} es más pequeño que el K^+. El Al^{3+} sólo tiene electrones en la segunda capa principal (configuración electrónica de la capa más externa $2s^22p^6$) y, por consiguiente, es más pequeño que cualquiera de los otros dos iones.

$$Al^{3+} < Ca^{2+} + K^+$$

***b*)** El Br^- y el Se^{2-} son isoelectrónicos (36 electrones cada uno) con una configuración electrónica de la capa más externa $4s^24p^6$. Como el Br^- posee una carga nuclear mayor (35+) que el Se^{2-} (34+), el Br^- retiene a sus 36 electrones en forma más estrecha y el Br^- es más pequeño que el Se^{2-}. El Te^{2-} tiene electrones en la quinta capa principal (configuración de la capa más externa $5s^25p^6$) y, por consiguiente, es más grande que cualquiera de los otros dos iones.

$$Br^- < Se^{2-} < Te^{2-}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 36 y 38.

NALICE

Las especies isoelectrónicas tienen el mismo número de electrones. Al comparar dichas especies se encuentra que a medida que la carga nuclear es más grande el radio atómico se vuelve más pequeño.

5.6 Electronegatividad

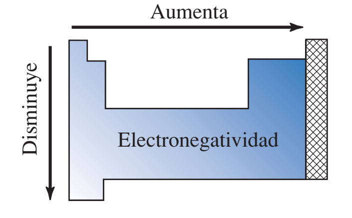
▶ Debido a que los gases nobles forman muy pocos compuestos, no se incluyen en esta discusión.

La **electronegatividad (EN)** de un elemento es una medida de la tendencia relativa de un átomo a atraer electrones hacia sí mismo *cuando está combinado químicamente con otro átomo*.

> Los elementos con valores elevados de electronegatividad (no metales) suelen ganar electrones para formar aniones. A medida que aumenta la electronegatividad, se forman aniones más estables.

> Los elementos con valores bajos de electronegatividad (metales) suelen perder electrones para formar cationes. A medida que disminuye la electronegatividad, se forman cationes más estables.

La electronegatividad de los elementos se expresa en una escala un poco arbitraria, llamada escala de Pauling (tabla 5.3). La electronegatividad del flúor (4.0) es la mayor de todos los elementos, lo cual nos dice que cuando el flúor está unido químicamente a otros elementos tiene la mayor tendencia a atraer la densidad electrónica hacia sí mismo en comparación con cualquier otro elemento. Los átomos de flúor, por ejemplo, tienen una tendencia tan grande a añadir electrones para generar el anión fluoruro (F^-) que pueden remover un electrón de cualquier otro átomo o compuesto. La alta electronegatividad de flúor también significa que los aniones fluoruro son muy estables y no pierden un electrón fácilmente. El oxígeno es el segundo elemento más electronegativo y también tiene una tendencia fuerte a remover electrones de otros elementos y compuestos que tienen electronegatividades menores.



Tendencia general de la electronegatividad de los elementos de los grupos A según su posición en la tabla periódica.

> Por lo general, la electronegatividad de los elementos representativos aumenta de izquierda a derecha al recorrer los periodos y disminuye al descender por los grupos.

Las variaciones entre los metales de transición no son tan regulares; no obstante, siguen las tendencias de los demás elementos. En general, tanto la energía de ionización como la electronegatividad son bajas para los elementos de la parte inferior izquierda de la tabla periódica y altas para aquellos de la parte superior derecha.

Tabla 5.3 Valores de electronegatividad de los elementos

Metales (azul) · No metales (amarillo) · Metaloides (verde)

	1A	2A	3B	4B	5B	6B	7B	8B	8B	8B	1B	2B	3A	4A	5A	6A	7A	8A
1	H 2.1																	He
2	Li 1.0	Be 1.5											B 2.0	C 2.5	N 3.0	O 3.5	F 4.0	Ne
3	Na 1.0	Mg 1.2											Al 1.5	Si 1.8	P 2.1	S 2.5	Cl 3.0	Ar
4	K 0.9	Ca 1.0	Sc 1.3	Ti 1.4	V 1.5	Cr 1.6	Mn 1.6	Fe 1.7	Co 1.7	Ni 1.8	Cu 1.8	Zn 1.6	Ga 1.7	Ge 1.9	As 2.1	Se 2.4	Br 2.8	Kr
5	Rb 0.9	Sr 1.0	Y 1.2	Zr 1.3	Nb 1.5	Mo 1.6	Tc 1.7	Ru 1.8	Rh 1.8	Pd 1.8	Ag 1.6	Cd 1.6	In 1.6	Sn 1.8	Sb 1.9	Te 2.1	I 2.5	Xe
6	Cs 0.8	Ba 1.0	La 1.1 *	Hf 1.3	Ta 1.4	W 1.5	Re 1.7	Os 1.9	Ir 1.9	Pt 1.8	Au 1.9	Hg 1.7	Tl 1.6	Pb 1.7	Bi 1.8	Po 1.9	At 2.1	Rn
7	Fr 0.8	Ra 1.0	Ac 1.1 †															

*	Ce 1.1	Pr 1.1	Nd 1.1	Pm 1.1	Sm 1.1	Eu 1.1	Gd 1.1	Tb 1.1	Dy 1.1	Ho 1.1	Er 1.1	Tm 1.1	Yb 1.0	Lu 1.2
†	Th 1.2	Pa 1.3	U 1.5	Np 1.3	Pu 1.3	Am 1.3	Cm 1.3	Bk 1.3	Cf 1.3	Es 1.3	Fm 1.3	Md 1.3	No 1.3	Lr 1.5

Por ejemplo, el Ti, que únicamente tiene cuatro electrones en su capa externa, pierde fácilmente los cuatro electrones para formar cationes Ti^{4+}. El níquel, por otro lado, tiene 10 electrones en su capa más externa, pero raramente pierde más de dos de ellos. En general, tanto la energía de ionización como la electronegatividad son bajas para elementos localizados abajo del lado izquierdo en la tabla periódica y altas para los elementos arriba a la derecha.

ANALICE

La electronegatividad es un concepto muy importante utilizado en toda la química. No se tienen que memorizar los valores de electronegatividad de Pauling. Sólo recuerde que el flúor es el elemento más electronegativo, seguido por el oxígeno, cloro y nitrógeno. Aunque el Cl y el N tienen los mismos valores de electronegatividad de Pauling, los químicos casi siempre consideran que el Cl es más electronegativo que el N. Esta "esquina" formada por el flúor define los elementos con la electronegatividad más alta. El Cs y el Fr que están en la esquina opuesta son los elementos con menor electronegatividad.

Ejemplo 5.5 Tendencia de la EN

Ordene los elementos siguientes según su electronegatividad creciente.

B, Na, F, O

Estrategia

La electronegatividad aumenta de izquierda a derecha al recorrer un periodo y disminuye al descender por un grupo.

Respuesta

El orden de electronegatividad creciente es $Na < B < O < F$.

Ahora debe resolver el ejercicio 42.

Aunque la escala de electronegatividad es arbitraria, se puede utilizar con una confianza razonable para hacer predicciones sobre la formación de enlaces. Dos elementos con electronegatividades bastante diferentes (metal y no metal) tienden a reaccionar entre sí para formar compuestos iónicos. El elemento menos electronegativo cede su electrón(es) al elemento más electronegativo. Dos no metales con electronegatividades similares tienden a formar enlaces covalentes entre sí. Esto es, comparten sus electrones. Al compartirlos, el elemento más electronegativo mantiene la mayor parte. Esto se discute en detalle en los capítulos 7 y 8.

5.7 Números de oxidación

Muchas reacciones involucran la transferencia de electrones de una especie a otra. Se utilizan los números de oxidación para poder identificar las transferencias de electrones. La nomenclatura sistemática de compuestos (consulte las secciones 6.3 y 6.4) también hace uso de los números de oxidación.

► La energía de ionización (consulte la sección 5.3) y la afinidad electrónica (consulte la sección 5.4) son conceptos cuantitativos precisos. Encontramos, sin embargo, que el concepto cualitativo de *electronegatividad* es mucho más útil al describir el enlace químico y sus propiedades. La mayoría de los químicos no utilizan las afinidades electrónicas debido a que en algunos casos parecen contradecir los conceptos de la electronegatividad, los cuales son más aceptados. Por ejemplo, aunque el flúor es el elemento más electronegativo, tiene una menor afinidad electrónica que el cloro.

El **número de oxidación**, o **estado de oxidación**, de un elemento en un compuesto binario iónico sencillo es el número de electrones que gana o pierde un átomo de ese elemento cuando forma el compuesto. En el caso de un ion de un solo átomo, éste corresponde a la carga real del ion; en los compuestos moleculares, los números de oxidación no tienen la misma importancia que en los compuestos iónicos binarios; sin embargo, son muy útiles cuando se escriben fórmulas y en el balanceo de ecuaciones. En las especies moleculares, los números de oxidación se asignan según algunas reglas arbitrarias; al elemento que está más a la derecha y más arriba en la tabla periódica se le asigna un número de oxidación negativo. Al elemento que está más a la izquierda y más abajo en la tabla periódica se le asigna un número de oxidación positivo.

A continuación se dan algunas reglas para asignar números de oxidación, las cuales no abarcan todas las situaciones, pero sí cubren casi todos los casos. Cuando aplique estas reglas, recuerde dos puntos importantes: primero, los números de oxidación siempre se asignan a cada átomo; segundo, aplique las reglas según su importancia *decreciente*. La primera regla que aplique tiene preponderancia sobre las subsiguientes que aplique.

► *Binario* significa "dos". Los compuestos binarios constan de dos elementos.

1. El número de oxidación de un elemento no combinado con otro elemento diferente es de cero. Esto comprende a elementos poliatómicos como el H_2, O_2, H_2S, P_4 y S_8.
2. El número de oxidación de un ion sencillo (monoatómico) es igual a la carga del ion.
3. La *suma* de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro debe ser cero.
4. En un ion poliatómico, la *suma* de los números de oxidación de los átomos que lo forman es igual a la carga del ion.
5. El número de oxidación del flúor en sus compuestos es de -1.

▶ Estado de oxidación o número de oxidación son términos intercambiables.

▶ Los elementos poliatómicos poseen dos o más átomos por molécula.

Note que estas reglas sobre los números de oxidación están basadas principalmente en las tendencias de electronegatividad. El átomo más electronegativo en un compuesto posee un número de oxidación negativo, mientras que el átomo(s) menos electronegativo pierde electrones y adquiere un estado de oxidación positivo.

▶ Los elementos del grupo 5A tienen un número de oxidación de −3 cuando se encuentran junto a elementos menos electronegativos como el H, C, o los metales. Cuando los elementos del grupo 5A se combinan con elementos más electronegativos, se pueden encontrar con estados de oxidación positivos de hasta +5.

6. El número de oxidación del hidrógeno en sus compuestos es +1, a menos que esté combinado con metales, en cuyo caso su número de oxidación es −1; ejemplos de estas excepciones son el NaH y CaH_2.

7. Por lo general, el número de oxidación del oxígeno en sus compuestos es −2, pero existen algunas excepciones.

a) El número de oxidación del oxígeno en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2, es −1 y también en peróxidos, que contienen el ion O_2^{2-}; por ejemplo, CaO_2 y Na_2O_2.

b) En los superóxidos, el número de oxidación del oxígeno es $-\frac{1}{2}$, que contienen el ion O_2^-; por ejemplo, KO_2 y RbO_2.

c) Cuando está combinado con flúor en el OF_2, el número de oxidación del oxígeno es +2.

8. La posición del elemento en la tabla periódica ayuda a asignar su número de oxidación:

a) El número de oxidación de los elementos del grupo 1A es +1 en todos sus compuestos.

b) El número de oxidación de los elementos del grupo 2A es +2 en todos sus compuestos.

c) El número de oxidación de los elementos del grupo 3A es +3 en todos sus compuestos, excepto en un reducido número de casos raros.

d) El número de oxidación de los elementos del grupo 5A es −3 en sus compuestos *binarios* con metales, H, o NH_4^+; son excepciones los compuestos que forman los elementos del grupo 5A con elementos que están a la derecha de la tabla periódica. En este caso, los números de oxidación pueden obtenerse aplicando las reglas 3 y 4.

e) El número de oxidación de los elementos del grupo 6A que están abajo del oxígeno es −2 en compuestos *binarios* con metales, H o NH_4^+.

Tabla 5.4 Números (estados) de oxidación comunes de los elementos de los grupos A en iones y compuestos

Elemento(s)	Nox comunes	Ejemplos	Otros Nox
H	+1	H_2O, CH_4, NH_4Cl	−1 en hidruros metálicos, p. ej., NaH, CaH_2
Grupo 1A	+1	KCl, NaH, $RbNO_3$, K_2SO_4	Ninguno
Grupo 2A	+2	$CaCl_2$, MgH_2, $Ba(NO_3)_2$, $SrSO_4$	Ninguno
Grupo 3A	+3	$AlCl_3$, BF_3, $Al(NO_3)_3$, GaI_3	Ninguno en compuestos comunes
Grupo 4A	+2 +4	CO, PbO, $SnCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ CCl_4, SiO_2, SiO_3^{2-}, $SnCl_4$	Muchos otros en C y Si
Grupo 5A	−3 en compuestos binarios con metales −3 en NH_4^+, compuestos binarios con H	Mg_3N_2, Na_3P, Cs_3As NH_3, PH_3, AsH_3, NH_4^+	+3, p. ej., NO_2^-, PCl_3 +5, p. ej., NO_3^-, PO_4^{3-}, AsF_5, P_4O_{10}
O	−2	H_2O, P_4O_{10}, Fe_2O_3, CaO, ClO_3^-	+ 2 en OF_2 −1 en peróxidos, p. ej., H_2O_2 y Na_2O_2 −½ en superóxidos, p. ej., KO_2, RbO_2
Grupo 6A (diferentes de O)	−2 en compuestos binarios con metales e H −2 en compuestos binarios con NH_4^+	H_2S, CaS, Fe_2S_3, Na_2Se $(NH_4)_2S$, (NH4)$_2$Se	+ 4 con O y halógenos más ligeros, p. ej., SO_2, SeO_2, Na_2SO_3, SO_3^{2-}, SF_4 + 6 con O y halógenos más ligeros, p. ej., SO_3, TeO_3, H_2SO_4, SO_4^{2-}, SF_6
Grupo 7A	−1 en compuestos binarios con metales e H −1 en compuestos binarios con NH_4^+	MgF_2, KI, $ZnCl_2$, $FeBr_3$ NH_4Cl, NH_4Br	Cl, Br o I con O o con un halógeno más ligero +1, p. ej., BrF, ClO^-, BrO^- +3, p. ej., ICl_3, ClO_2^-, BrO_2^- +5, p. ej., BrF_5, ClO_3^-, BrO_3^- +7, p. ej., IF_7, ClO_4^-, BrO_4^-

Cuando estos elementos se combinan con oxígeno o con halógenos ligeros, su número de oxidación puede determinarse usando las reglas 3 y 4.

f) El número de oxidación de los elementos del grupo 7A (halógenos) es −1 en compuestos *binarios* con metales, H o NH_4^+ o un halógeno más pesado. Cuando estos elementos, excepto el flúor, (p. ej., Cl, Br, I) se combinan con el oxígeno o un halógeno más ligero, su número de oxidación puede determinarse usando las reglas 3 y 4.

En la tabla 5.4 se presenta un resumen de las reglas 5 a 8, con muchos ejemplos.

Si utiliza la electronegatividad de los elementos como guía para asignar el número de oxidación, puede preguntarse cómo proceder cuando dos elementos tienen la misma electronegatividad. Tome por ejemplo el NCl_3, PH_3 y CS_2. Para cada uno de estos compuestos binarios los elementos tienen la misma electronegatividad. La tabla periódica es nuestra guía; al elemento más cercano del flúor se le asigna el número de oxidación negativo: NCl_3 (Cl = −1, N = +3), PH_3 (P = −3, H = +1) y CS_2 (S = −2, C = +4). Es importante recordar que los números de oxidación no necesariamente reflejan la realidad.

▶ Los elementos del grupo 6A por debajo del oxígeno tienen números de oxidación de −2 con elementos electronegativos como el H, C o metales. Cuando los elementos del grupo 6A se combinan con elementos más electronegativos, aparecen números de oxidación más positivos.

© Charles Steele

Soluciones acuosas de algunos compuestos que contienen cromo. *De izquierda a derecha*: el cloruro de cromo(II) (cromoso), $CrCl_2$ es azul; el cloruro de cromo(III) (crómico), $CrCl_3$, es verde; el cromato de potasio, K_2CrO_4, es amarillo; el dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, es anaranjado.

Ejemplo 5.6 Números de oxidación (Nox)

Determine el número de oxidación del nitrógeno en las especies siguientes: *a*) N_2O_4, *b*) NH_3, *c*) HNO_3, *d*) NO_3^-, *e*) N_2.

Estrategia

Primero asignamos el número de oxidación a elementos que tienen un solo Nox (número de oxidación) común (consulte la tabla 5.4). Recordamos que 1) los Nox se asignan *por átomo*, 2) que la suma de los Nox en un compuesto es cero y que 3) la suma de los Nox de un ion es igual a la carga del ion.

Respuesta

***a*)** El número de oxidación del O es −2. La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un compuesto neutro debe ser cero:

Nox/átomo: x -2
N_2O_4
Nox total: $2x + 4(-2) = 0$ o $x = +4$

***b*)** El número de oxidación del H es +1

Nox/átomo: x $+1$
NH_3
Nox total: $x + 3(1) = 0$ o $x = -3$

***c*)** El número de oxidación del H es +1 y el número de oxidación del O es −2.

Nox/átomo: $+1$ x -2
HNO_3
Nox total: $1 + x + 3(-2) = 0$ o $x = +5$

***d*)** La suma de los números de oxidación de todos los átomos de un ion es igual a la carga del ion:

Nox/átomo: x -2
NO_3^-
Nox total: $x + 3(-2) = -1$ o $x = +5$

***e*)** El número de oxidación de cualquier elemento es cero.

Ahora debe resolver el ejercicio 46.

▶ Por convención, los *números de oxidación* se representan como +*n* y −*n*, y las cargas iónicas, como *n*+ y *n*−. Encerraremos los números de oxidación asociados con fórmulas y los escribiremos en rojo a los positivos; en magenta a los negativos, y a los neutros en gris. Tanto los números de oxidación como las cargas iónicas pueden combinarse algebraicamente.

▶ Por lo general, el elemento con número de oxidación positivo se escribe primero. Sin embargo, por razones históricas, en los compuestos de hidrógeno y nitrógeno, como el NH_3 y muchos compuestos de carbono e hidrógeno, como CH_4, el hidrógeno se escribe al último, aunque tenga número de oxidación positivo.

Reacciones químicas y periodicidad

Ahora ejemplificaremos la periodicidad de las propiedades químicas mediante el estudio de algunas reacciones del hidrógeno, oxígeno y sus compuestos. Para este estudio seleccionamos el hidrógeno y el oxígeno porque, de todos los elementos, forman más tipos de compuestos con otros elementos; por otra parte, los compuestos de hidrógeno y oxígeno son muy importantes en fenómenos tan diversos como son los procesos de la vida y casi todos los procesos de corrosión.

5.8 Hidrógeno e hidruros

Hidrógeno

El hidrógeno elemental es un gas diatómico incoloro, inodoro e insípido cuya densidad y masa atómica son las más bajas de todas las sustancias que se conocen. Su descubrimiento se atribuye al inglés Henry Cavendish (1731–1810), quien lo preparó en 1766 haciendo pasar vapor de agua por un cañón de escopeta al rojo (principalmente hierro) y por reacción de ácidos con metales activos. Este método se sigue utilizando para preparar cantidades pequeñas de H_2 en el laboratorio.

▶ El nombre *hidrógeno* significa *"formador de agua"*.

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

$$Zn(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow ZnCl_2(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno también puede prepararse por electrólisis del agua.

$$2H_2O(\ell) \xrightarrow{\text{electricidad}} 2H_2(g) + O_2(g)$$

Si en el futuro llega a ser económico convertir la energía solar en energía eléctrica para efectuar la electrólisis del agua, el H_2 se convertiría en un combustible importante (aunque tendrían que resolverse los problemas peligrosos de almacenamiento y transporte). En la *combustión* del H_2 se libera una gran cantidad de calor. La **combustión** es la combinación muy exotérmica de una sustancia con el oxígeno que de ordinario produce una llama (consulte la sección 5.9, Reacciones de combustión).

▶ Éste es el proceso inverso de la descomposición del H_2O.

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{o chispa}]{\text{calor}} 2H_2O(\ell) + \text{energía}$$

▶ El hidrógeno ya no se utiliza en dirigibles, se sustituyó por helio, que es un poco más denso, no se inflama y es mucho más seguro.

Como el hidrógeno es muy inflamable, este hecho ocasionó el desastre del dirigible *Hindenburg* en 1937. Una simple chispa es lo que se necesita para iniciar la **reacción de combustión**, la cual es suficientemente exotérmica como para proporcionar el calor que se requiere para mantener la reacción.

El hidrógeno se prepara mediante la "reacción del gas de agua" que se produce al hacer pasar vapor de agua sobre coque (carbono impuro, un no metal) calentado al blanco a 1500 °C; la mezcla de productos suele llamarse "gas de agua" y se emplea en la industria como combustible. Ambos componentes, CO y H_2O, experimentan combustión (se queman).

$$\underset{\text{de coque}}{C(s)} + \underset{\text{vapor}}{H_2O(g)} \longrightarrow \underbrace{CO(g) + H_2(g)}_{\text{“gas de agua”}}$$

Comercialmente se fabrican grandes cantidades de hidrógeno mediante el proceso llamado *craqueo de vapor*; el metano reacciona con vapor de agua a 830 °C, en presencia de un catalizador de níquel.

$$CH_4(g) + H_2O(g) \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{calor}} CO(g) + 3H_2(g)$$

La mezcla de los gases CO y H_2 también se conoce con el nombre de "gas de síntesis", que puede utilizarse en la fabricación de una gran variedad de compuestos orgánicos como metanol (CH_3OH) y mezclas de hidrocarburos para gasolina, queroseno y combustibles afines.

Reacciones del hidrógeno y de los hidruros

La configuración electrónica del hidrógeno atómico es $1s^1$. Reacciona con los metales y con otros no metales para formar compuestos binarios. Cuando el hidrógeno reacciona con un metal activo, gana un electrón por átomo para formar el ion hidruro, H^-; los compuestos resultantes se llaman **hidruros iónicos**. Cuando el hidrógeno se combina con no metales o metaloides, el hidrógeno comparte pares de electrones para formar compuestos *moleculares*.

El carácter iónico o molecular de los compuestos binarios del hidrógeno depende de la posición del otro elemento en la tabla periódica (figura 5.5). En la reacción del H_2 con los *metales alcalinos* (1A) y los *metales alcalinotérreos* (2A) más pesados (más activos) se forman *hidruros iónicos*; la reacción con los metales 1A fundidos (líquidos) puede representarse en términos generales como

▶ El uso del término "hidruro" no implica, por necesidad, la presencia del ion hidruro H^-.

$$2M(\ell) + H_2(g) \xrightarrow[\text{presión alta}]{\text{temperatura elevada}} 2(M^+, H^-)(s) \qquad M = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$$

Por ejemplo, el hidrógeno se combina con el litio para formar hidruro de litio y con sodio para formar hidruro de sodio.

▶ Para dar nombre a los hidruros iónicos primero se menciona la palabra "hidruro" seguida del nombre del metal.

$$2Li(\ell) + H_2(g) \longrightarrow 2LiH(s) \qquad \text{hidruro de litio (p. f. = 680 °C)}$$

$$2Na(\ell) + H_2(g) \longrightarrow 2NaH(s) \qquad \text{hidruro de sodio (p. f. = 800 °C)}$$

▶ Los hidruros iónicos pueden servir como fuente de hidrógeno, y deben almacenarse en sitios libres de humedad y O_2.

En términos generales, la reacción de los metales 2A más pesados (más activos) puede representarse como

$$M(\ell) + H_2(g) \longrightarrow (M^{2+}, 2H^-)(s) \qquad M = \text{Ca, Sr, Ba}$$

Por ejemplo, el calcio se combina con hidrógeno para dar hidruro de calcio:

$$Ca(\ell) + H_2(g) \longrightarrow CaH_2(s) \qquad \text{hidruro de calcio (p. f. = 816 °C)}$$

▶ Aquí mostramos al LiOH y al $Ca(OH)_2$ en estado sólido porque no se dispone de agua suficiente para actuar como solvente.

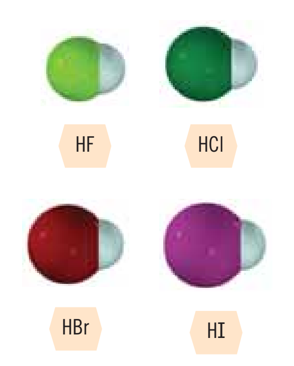
Todos estos hidruros iónicos son básicos pues reaccionan con el agua para formar iones hidróxido; por ejemplo, cuando se agregan gotas de agua al hidruro de litio, se producen hidróxido de litio e hidrógeno. La reacción del hidruro de calcio es similar.

$$LiH(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow LiOH(s) + H_2(g)$$

$$CaH_2(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + 2H_2(g)$$

▶ Para dar nombre a los haluros de hidrógeno primero se menciona la raíz del nombre del halógeno a la que se agrega el sufijo "-uro" seguida de la preposición "de" y, por último, la palabra "hidrógeno".

El hidrógeno reacciona con los *no metales* para formar *compuestos moleculares* binarios. Los no metales tienen una electronegatividad más alta (o igual) en relación al hidrógeno, por lo mismo, el no metal adquiere un número de oxidación negativo, mientras que el hidrógeno pasa al estado de oxidación +1. Por ejemplo, el hidrógeno, H_2, se combina con los halógenos para dar haluros de hidrógeno gaseosos incoloros (figura 5.6):



$$H_2(g) + X_2 \longrightarrow \underset{\text{haluros de hidrógeno}}{2HX(g)} \qquad X = \text{F, Cl, Br, I}$$

De forma específica, el hidrógeno reacciona con flúor para dar fluoruro de hidrógeno y con cloro para formar cloruro de hidrógeno:

$$H_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) \qquad \text{fluoruro de hidrógeno}$$

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) \qquad \text{cloruro de hidrógeno}$$

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
LiH	BeH_2	B_2H_6	CH_4	NH_3	H_2O	HF
NaH	MgH_2	$(AlH_3)_x$	SiH_4	PH_3	H_2S	HCl
KH	CaH_2	Ga_2H_6	GeH_4	AsH_3	H_2Se	HBr
RbH	SrH_2	InH_3	SnH_4	SbH_3	H_2Te	HI
CsH	BaH_2	TlH	PbH_4	BiH_3	H_2Po	HAt

Figura 5.5 Compuestos comunes de hidrógeno con los elementos representativos. Los hidruros iónicos están sombreados en rosa; los hidruros moleculares, en verde; los de carácter intermedio, en violeta y los que están en azul son ácidos (los haluros del hidrógeno del grupo 7A). Los sombreados en gris son inestables y no han sido aislados. Los compuestos sombreados con verde y azul no reciben el nombre genérico de "hidruros".

▶ Cuando el otro elemento tiene una electronegatividad similar o más alta que el hidrógeno, el compuesto con hidrógeno tendrá un carácter molecular mayor. Cuando el otro elemento es considerablemente menos electronegativo que el hidrógeno, se forman los hidruros iónicos que contienen H^- (p. ej., CsH).

▶ Los nombres de los compuestos con los miembros del grupo 6A son:

H_2O, óxido de hidrógeno (agua)
H_2S, sulfuro de hidrógeno
H_2Se, selenuro de hidrógeno
H_2Te, teluro de hidrógeno

Todos, salvo el agua, son *muy* tóxicos.

El hidrógeno se combina con el oxígeno para formar compuestos moleculares con estequiometría 2:1:

$$2H_2(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2H_2O(g)$$

Los miembros más pesados de esta familia del grupo 6A también se combinan con el hidrógeno para formar compuestos binarios, los cuales son gases a temperatura ambiente y su fórmula se asemeja a la del agua.

El uso industrial más importante del H_2 es la síntesis de amoniaco, un hidruro molecular, mediante el proceso de Haber (consulte la sección 17.7). La mayor parte del amoniaco se usa en forma líquida como fertilizante (figura 5.7) o para fabricar otros fertilizantes, como nitrato de amonio, NH_4NO_3, y sulfato de amonio $(NH_4)_2SO_4$:

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow[\text{calor, presión elevada}]{\text{catalizadores}} 2NH_3(g)$$

Los compuestos moleculares de hidrógeno con los elementos de los grupos 6A y 7A son ácidos; sus soluciones acuosas contienen cationes hidrógeno (H^+). Estos incluyen el HF, HCl, HBr, HI, H_2S, H_2Se y H_2Te. Los ácidos y las bases se discuten en mayor detalle en los capítulos 6 y 10.

© Charles D. Winters

Figura 5.6 El hidrógeno, H_2, arde en atmosfera de cloro puro, Cl_2, para producir cloruro de hidrógeno.

$$H_2 + Cl_2 \longrightarrow 2HCl$$

© Phil Degginger/Alamy

Figura 5.7 El amoniaco puede aplicarse en forma directa a los suelos como fertilizante.

Ejemplo 5.7 Predicción de los productos de reacciones

Prediga los productos de las reacciones en que intervienen los reactivos que se dan. Escriba la ecuación balanceada de unidades formulares de cada una.

a) $H_2(g) + I_2(g) \xrightarrow{\text{calor}}$

b) $K(\ell) + H_2(g) \xrightarrow{\text{calor}}$

c) $NaH(s) + H_2O(\ell)$ (exceso) $\longrightarrow$

Estrategia

a) El hidrógeno reacciona con los halógenos (grupo 7A) para formar haluros de hidrógeno —en este ejemplo, HI.

b) El hidrógeno reacciona con metales activos para dar hidruros —en este caso, KH.

c) Los hidruros de metales activos reaccionan con agua para dar un hidróxido metálico y H_2.

Respuesta

a) $H_2(g) + I_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2HI(g)$

b) $2K(\ell) + H_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2KH(s)$

c) $NaH(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow NaOH(ac) + H_2(g)$

▶ Recuerde que los iones hidruro, H^-, reaccionan con (reducen al) agua para dar iones OH^- y $H_2(g)$.

Ejemplo 5.8 Propiedades iónicas y moleculares

Prediga el carácter iónico o molecular de los productos del ejemplo 5.7.

Estrategia

Consultamos la figura 5.5, donde aparece la naturaleza de los hidruros.

Respuesta

En la reacción *a*) el hidrógeno reacciona con un no metal y el producto, HI, debe ser molecular. En la reacción *b*), el hidrógeno reacciona con un metal activo del grupo 1A; por lo tanto, el KH debe ser iónico. En la reacción *c*) los productos son H_2(g) molecular y la base fuerte, NaOH, que es iónico.

Ahora debe resolver los ejercicios 54 y 55.

5.9 Oxígeno y óxidos

Oxígeno y ozono

En 1774, el ministro y científico inglés Joseph Priestley (1733−1804) descubrió el oxígeno al observar la descomposición térmica del óxido de mercurio(II) (mercúrico), un polvo rojo, en la que se forma Hg líquido y un gas incoloro:

▶ El nombre *oxígeno* significa "formador de ácidos".

$$2HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2Hg(\ell) + O_2(g)$$

La parte de la Tierra que vemos —suelo, agua y aire— se compone de casi el 50% de oxígeno en masa. Alrededor de dos terceras partes de la masa del cuerpo humano son oxígeno, en forma de H_2O; el oxígeno elemental, O_2, es un gas incoloro e inodoro que constituye casi el 21% en volumen del aire seco y en los estados líquido (p. e. = −183 °C) y sólido (p. f. = −218 °C), es de color azul pálido. El oxígeno es muy poco soluble en agua, sólo se disuelve 0.04 g en 1 L de agua a 25 °C (solución 0.001 *M*). Esta cantidad es suficiente para cubrir la demanda de oxígeno de los peces y otros organismos marinos. En el comercio, el oxígeno se obtiene por enfriamiento del aire hasta que se licua y a continuación se separan N_2, O_2, Ar y otros componentes gaseosos. El uso industrial individual más importante del O_2 es el enriquecimiento de oxígeno de los altos hornos para la conversión del hierro en bruto (hierro reducido al alto carbono) en acero.

▶ El O_2 líquido se emplea como oxidante de los combustibles para cohetes. También se usa en el ámbito de la salud para enriquecer el aire.

El oxígeno también existe en una segunda forma alotrópica, llamada ozono, O_3, el cual es un gas de color azul pálido, inestable a temperatura ambiente y que se forma haciendo pasar una descarga eléctrica a través de oxígeno gaseoso. Su olor picante único suele detectarse durante las tormentas eléctricas y en la vecindad de equipo eléctrico. No es sorprendente que su densidad sea $1\frac{1}{2}$ veces la del O_2. A −112 °C, se condensa formando un líquido azul oscuro. Además es un agente oxidante muy fuerte. En forma de gas o líquido concentrados, el ozono se descompone con facilidad de manera explosiva:

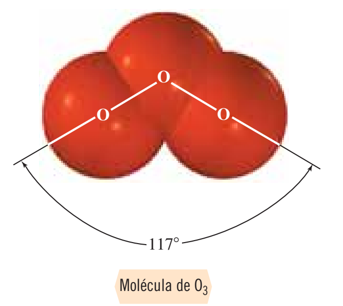
▶ Los *alótropos* son formas diferentes del mismo elemento en el mismo estado físico (consulte la sección 2.1).

$$2O_3(g) \longrightarrow 3O_2(g)$$

▶ Un *radical* es una especie que tiene uno o más electrones desapareados; muchos radicales son muy reactivos.

Los átomos de oxígeno, o **radicales**, son intermediarios en esta descomposición exotérmica del O_3 en O_2 y los dos actúan como agentes oxidantes fuertes en aplicaciones como la destrucción de bacterias en la purificación de agua.

La molécula de ozono es angular y tiene dos longitudes de enlace oxígeno−oxígeno (1.28 Å) idénticas e intermedias entre las longitudes de enlace sencillo y doble típicas entre átomos de oxígeno.



Molécula de O_3

Reacciones del oxígeno y los óxidos

El oxígeno forma óxidos por combinación directa con todos los demás elementos, salvo con los gases nobles y metales nobles (no reactivos) (Au, Pd, Pt). Los **óxidos** son compuestos binarios que contienen oxígeno. Aunque dichas reacciones suelen ser muy exotérmicas, muchas tienen lugar con mucha lentitud y se necesita calor para suministrar la energía necesaria para romper

los enlaces fuertes de la molécula de O_2. Una vez que comienzan estas reacciones, casi todas liberan energía suficiente para seguir por sí mismas y algunas se vuelven "candentes" (al rojo vivo).

Reacciones del O_2 con metales. Los metales pueden combinarse con oxígeno para formar tres tipos de productos iónicos sólidos llamados óxidos, peróxidos y superóxidos. Puede reconocer estas tres clases de compuestos como

Clase	Contiene iones	Número de oxidación del oxígeno
óxidos normales	O^{2-}	-2
peróxidos	O_2^{2-}	-1
superóxidos	O_2^{-}	$-\frac{1}{2}$

En general, los óxidos metálicos (incluyendo peróxidos y superóxidos) son sólidos iónicos.

Los metales del grupo 1A se combinan con el oxígeno para formar tres tipos de productos iónicos sólidos, llamados óxidos, peróxidos y superóxidos. El litio se combina con el oxígeno para dar óxido de litio.

$$4Li(s) + O_2(g) \longrightarrow 2Li_2O(s) \qquad \text{óxido de litio (p. f. > 1700 °C)}$$

En contraste, el sodio reacciona con el oxígeno en exceso para dar peróxido de sodio, Na_2O_2, como producto principal, en lugar de óxido de sodio, Na_2O.

$$2Na(s) + O_2(g) \longrightarrow Na_2O_2(g) \qquad \text{peróxido de sodio (se descompone a 460° C)}$$

En los **peróxidos** está presente el ion $O—O^{2-}(O_2^{2-})$, en el cual el número de oxidación de cada oxígeno es de -1, en tanto que en los **óxidos normales** como el óxido de litio, Li_2O, está presente el ion óxido, O^{2-}**.** Los miembros más pesados de la familia (K, Rb, Cs) reaccionan con exceso de oxígeno para dar *superóxidos*, en estos está presente el ion **superóxido**, O_2^-, en el cual el número de oxidación de cada oxígeno es $-\frac{1}{2}$. La reacción con el potasio es

$$K(s) + O_2(g) \longrightarrow KO_2(s) \qquad \text{superóxido de potasio (p. f. = 430 °C)}$$

▶ Los cationes más grandes K^+, Rb^+ y Cs^+ muestran preferencia por los aniones más grandes O_2^- y O_2^{2-} debido al mejor empaquetamiento en estado sólido, lo cual da como resultado una mejor adaptación por el tamaño de los iones.

▶ El berilio sólo reacciona con el oxígeno a temperatura alta y únicamente forma el óxido normal, BeO; los demás metales del grupo 2A forman óxidos normales a temperatura moderada.

La tendencia de los metales del grupo 1A a formar compuestos ricos en oxígeno se acrecienta al descender en el grupo, lo cual se debe a que el radio de los cationes aumenta al descender en el grupo.

Los metales del grupo 2A reaccionan con oxígeno para dar óxidos iónicos normales, MO; sin embargo, con el oxígeno a presión elevada los más pesados forman peróxidos iónicos, MO_2 (tabla 5.5).

$$2M(s) + O_2(g) \longrightarrow 2(M^{2+}, O^{2-})(s) \qquad M = \text{Be, Mg, Ca, Sr, Ba}$$

$$M(s) + O_2(g) \longrightarrow (M^{2+}, O_2^{2-})(s) \qquad M = \text{Ca, Sr, Ba}$$

Por ejemplo, las ecuaciones de las reacciones del calcio y el oxígeno son

$$2Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow 2CaO(s) \qquad \text{óxido de calcio (p. f. = 2580 °C)}$$

$$Ca(s) + O_2(g) \longrightarrow CaO_2(s) \qquad \text{peróxido de calcio (se descompone a 275 °C)}$$

Tabla 5.5 Compuestos del oxígeno con los metales de los grupos 1A y 2A*

	1A					2A				
	Li	Na	K	Rb	Cs	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
óxidos normales	Li_2O	Na_2O	K_2O	Rb_2O	Cs_2O	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
peróxidos	Li_2O_2	Na_2O_2	K_2O_2	Rb_2O_2	Cs_2O_2			CaO_2	SrO_2	BaO_2
superóxidos		NaO_2	KO_2	RbO_2	CsO_2					

* Los compuestos sombreados son los productos principales de la reacción directa del metal con el oxígeno.

Los demás metales, salvo los ya mencionados Au, Pd y Pt reaccionan con el oxígeno para producir óxidos metálicos sólidos. Muchos de los metales que están a la derecha del grupo 2A, exhiben estados de oxidación variables, de modo que pueden formar varios óxidos. Por ejemplo, el hierro se combina con oxígeno en la serie siguiente de reacciones para formar tres óxidos distintos (figura 5.8).

$$2Fe(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2FeO(s) \quad \text{óxido de hierro(II)}$$

$$6FeO(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2Fe_3O_4(s) \quad \text{óxido de hierro magnetico (un óxido mixto)}$$

$$4Fe_3O_4(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 6Fe_2O_3(s) \quad \text{óxido de hierro(III)}$$

© Charles D. Winters

Figura 5.8 La lana de acero arde con brillantez formando óxido de hierro(III), Fe_2O_3.

El cobre reacciona con una cantidad limitada de oxígeno para dar Cu_2O rojo, en tanto que con un exceso de oxígeno forma CuO negro.

$$4Cu(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2Cu_2O(s) \quad \text{óxido de cobre(I)}$$

$$2Cu(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2CuO(s) \quad \text{óxido de cobre(II)}$$

Los metales que exhiben estados de oxidación variables reaccionan con una cantidad limitada de oxígeno para dar óxidos con estados de oxidación bajos (como FeO y Cu_2O). Estos reaccionan con oxígeno en exceso para formar óxidos con estados de oxidación altos (como Fe_2O_3 y CuO).

Reacción de los óxidos metálicos con agua. Los óxidos de los metales reciben el nombre de **anhídridos básicos** (u **óxidos básicos**) pues muchos de ellos se combinan con el agua para formar bases sin que cambie el estado de oxidación del metal (figura 5.9). *Anhídrido* significa “sin agua” y, en este sentido, el óxido metálico es un hidróxido básico “deshidratado”. Los óxidos metálicos solubles en agua reaccionan para formar los hidróxidos correspondientes.

	Óxido metálico	+	Agua	⟶	Hidróxido metálico (base)	
óxido de sodio	$Na_2O(s)$	+	$H_2O(\ell)$	⟶	$2NaOH(ac)$	hidróxido de sodio
óxido de calcio	$CaO(s)$	+	$H_2O(\ell)$	⟶	$Ca(OH)_2(ac)$	hidróxido de calcio
óxido de bario	$BaO(s)$	+	$H_2O(\ell)$	⟶	$Ba(OH)_2(ac)$	hidróxido de bario

Los óxidos de los metales del grupo 1A y los metales más pesados del grupo 2A se disuelven en agua dando soluciones de bases fuertes, y casi todos los demás óxidos metálicos son relativamente insolubles en agua.

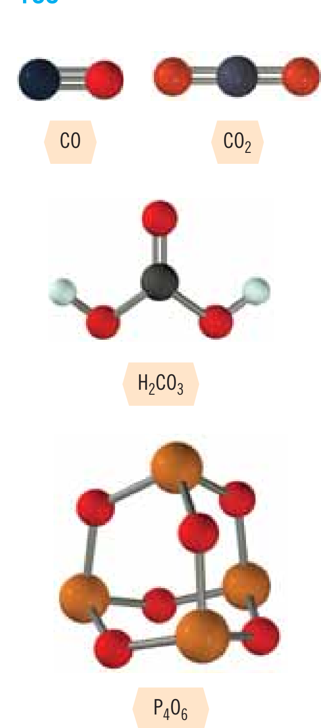
Reacción del O_2 con no metales. *El oxígeno se combina con muchos no metales para formar óxidos moleculares*. Por ejemplo, el carbono arde en oxígeno dando monóxido de carbono o dióxido de carbono, dependiendo de las cantidades relativas de carbono y oxígeno.

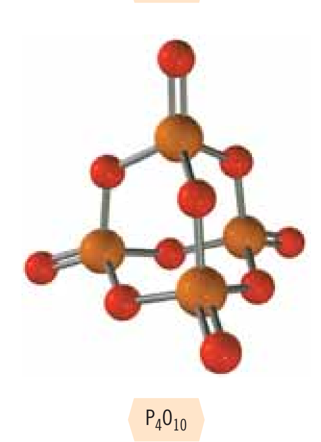
Aumento del carácter ácido ⟶

Aumento del carácter básico ↓

1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
Li_2O	BeO	B_2O_3	CO_2	N_2O_5		OF_2
Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	P_4O_{10}	SO_3	Cl_2O_7
K_2O	CaO	Ga_2O_3	GeO_2	As_2O_5	SeO_3	Br_2O_7
Rb_2O	SrO	In_2O_3	SnO_2	Sb_2O_5	TeO_3	I_2O_7
Cs_2O	BaO	Tl_2O_3	PbO_2	Bi_2O_5	PoO_3	At_2O_7

Figura 5.9 Óxidos normales de los elementos representativos en su estado de oxidación máximo; los óxidos ácidos (anhídridos ácidos) están sombreados en azul, los óxidos anfóteros en violeta, y los óxidos básicos (anhídridos básicos) en rosa. Un **óxido anfótero** es aquel que exhibe algunas propiedades tanto ácidas como básicas.





$$2C(s) + O_2(g) \longrightarrow \overset{+2}{2CO(s)} \qquad \text{(C en exceso y } O_2 \text{ limitado)}$$

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow \overset{+4}{CO_2(s)} \qquad \text{(C limitado y } O_2 \text{ en exceso)}$$

El monóxido de carbono es un gas muy venenoso debido a que forma un enlace más fuerte con el átomo de hierro de la hemoglobina que el que forma con una molécula de oxígeno. La unión de la molécula de CO al hierro anula la capacidad de la hemoglobina para fijar oxígeno en los pulmones y de ahí transportarlo al cerebro y tejido muscular. El envenenamiento con monóxido de carbono es de por sí insidioso porque el gas es inodoro y porque la víctima primero queda adormecida.

A diferencia del monóxido de carbono, el dióxido de carbono no es tóxico. Es uno de los productos del proceso respiratorio, y se usa para preparar bebidas carbonatadas, que en su mayor parte no son otra cosa que soluciones saturadas de dióxido de carbono en agua. Una cantidad pequeña de dióxido de carbono se combina con el agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), un ácido muy débil.

El fósforo reacciona con una cantidad limitada de oxígeno produciendo hexóxido de tetrafósforo, P_4O_6:

$$P_4(s) + 3O_2(g) \longrightarrow \overset{+3}{P_4O_6(s)} \qquad \text{hexóxido de tetrafósforo}$$

en tanto que la reacción con oxígeno en exceso produce decóxido de tetrafósforo, P_4O_{10}:

$$P_4(s) + 5O_2(g) \longrightarrow \overset{+5}{P_4O_{10}(s)} \qquad \text{decóxido de tetrafósforo}$$

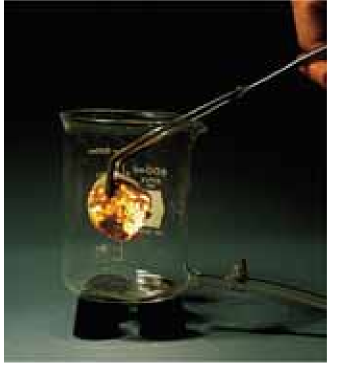
El azufre arde en oxígeno formando como producto principal dióxido de azufre (figura 5.10) y sólo cantidades pequeñas de trióxido de azufre

$$S_8(s) + 8O_2(g) \longrightarrow \overset{+4}{8SO_2(g)} \qquad \text{dióxido de azufre (p. e.} = -10.0\ °\text{C)}$$

$$S_8(s) + 12O_2(g) \longrightarrow \overset{+6}{8SO_3(\ell)} \qquad \text{trióxido de azufre (p. e.} = 43.4\ °\text{C)}$$

▶ La formación de SO_3 con rapidez razonable requiere la presencia de un catalizador.

Las reacciones de los no metales con una cantidad limitada de oxígeno suelen dar productos que contienen al no metal (diferente del oxígeno) en un número de oxidación menor. Las reacciones con un exceso de oxígeno dan productos en los cuales los no metales exhiben un número de oxidación mayor. Los ejemplos que hemos citado son CO y CO_2 y P_4O_6, y P_4O_{10}, y SO_2 y SO_3. Las fórmulas moleculares de los óxidos son impredecibles en algunas ocasiones, pero las fórmulas *simples* sí pueden predecirse. Por ejemplo, los dos estados de oxidación más comunes del fósforo en compuestos moleculares son +3 y +5. Las fórmulas simples para los óxidos de fósforo correspondientes son P_2O_3 y P_2O_5, respectivamente. Las fórmulas moleculares (verdaderas) son el doble de las anteriores, P_4O_6 y P_4O_{10}.


© Charles Steele

El carbono arde con brillantez en O_2 puro para formar CO_2.

Reacción de los óxidos de los no metales con el agua. Los *óxidos de los no metales* reciben el nombre de **anhídridos ácidos** (u **óxidos ácidos**) porque muchos de ellos se disuelven en agua para formar ácidos, *sin cambio en el estado de oxidación del no metal* (véase la figura 5.9). Algunos **ácidos ternarios** pueden prepararse mediante la reacción del óxido adecuado del no metal con agua. Los ácidos ternarios tienen tres elementos, de ordinario, H, O y otro no metal.

	Óxido no metálico	+ Agua		Ácido ternario	
dióxido de carbono	(+4) CO_2	+ H O ℓ	⟶	(+4) H_2CO_3 a	ácido carbonico
dióxido de azufre	(+4) SO_2	+ H O ℓ	⟶	(+4) H_2SO_3 a	ácido sulfuroso
trióxido de azufre	(+6) SO_3 ℓ	+ H_2O ℓ	⟶	(+6) H_2SO_4 a	ácido sulfúrico
pentóxido de dinitrógeno	(+5) N_2O_5 s	+ H_2O ℓ	⟶	(+5) $2HNO_3$ a	ácido nítrico
decaóxido de tetrafósforo	(+5) P_4O_{10} s	+ $6H_2O$ ℓ	⟶	(+5) $4H_3PO_4$ a	ácido fosfórico

© Charles D. Winters

SO_2

Figura 5.10 El azufre arde en oxígeno para formar dióxido de azufre.

Casi todos los óxidos de los no metales y metaloides reaccionan con agua para dar soluciones de ácidos ternarios; los óxidos de boro y silicio, que son insolubles, son dos excepciones.

▶ En el capítulo 6 se puede encontrar más información sobre los ácidos fuertes y débiles.

Reacción de óxidos metálicos con óxidos no metálicos. Otro tipo de reacción común de los óxidos es la *combinación de óxidos metálicos (anhídridos básicos) con óxidos de no metales (anhídridos ácidos) para formar sales.*

	Óxido metálico	+ Óxido no metálico		Sal	
óxido de calcio trióxido de azufre	(+2) CaO s	(+6) + SO_3 ℓ	⟶	(+2)(+6) $CaSO_4$ s	sulfato de calcio
óxido de magnesio dióxido de carbono	(+2) O s	(+4) + CO_2	⟶	(+2)(+4) M CO_3 s	carbonato de magnesio
óxido de sodio decóxido de tetrafósforo	(+1) $6Na_2O$ s	(+5) + P_4O_{10} s	⟶	(+1)(+5) $4Na_3PO_4$ s	fosfato de sodio

Ejemplo 5.9 Carácter ácido de los óxidos

Ordene los óxidos siguientes según su carácter molecular (ácido) creciente: SO_3, Cl_2O_7, CaO y PbO_2.

Estrategia

El carácter molecular (ácido) de los óxidos aumenta conforme se incrementa el carácter no metálico del elemento combinado con el oxígeno (véase la figura 5.9).

aumento del carácter no metálico ⟶

Ca < Pb < S < Cl

Grupo periódico: 2A 4A 6A 7A

Respuesta

Aumento del carácter molecular ⟶

Por lo tanto, el orden es $CaO < PbO_2 < SO_3 < Cl_2O_7$

ANALICE

Asegúrese de que pueda relacionar las propiedades como el carácter metálico de los elementos y el carácter de un óxido por medio de la tabla periódica.

Ejemplo 5.10 Carácter básico de los óxidos

Ordene los óxidos del ejemplo 5.9 según su basicidad en orden creciente.

Estrategia

Cuanto más aumenta el carácter molecular de un óxido, tanto más ácido es; por consiguiente, los óxidos más básicos son los que tienen menos carácter molecular (más iónicos) (véase la figura 5.9).

Respuesta

$$\text{molecular} \qquad \overset{\text{aumento del carácter básico}}{\overrightarrow{Cl_2O_7 < SO_3 < PbO_2 < CaO}} \qquad \text{iónico}$$

Ejemplo 5.11 Predicción de productos de reacción

Prediga los productos de los pares de reactivos siguientes. Escriba una ecuación balanceada de cada reacción.

a) $Cl_2O_7(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow$

b) $As_4(s) + O_2(g)$ (exceso) $\xrightarrow{\text{calor}}$

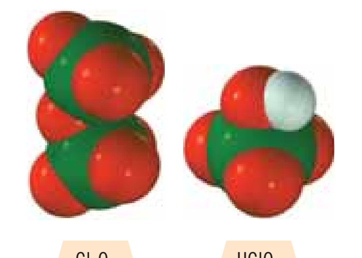
c) $Mg(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}}$

Estrategia

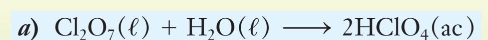
a) En la reacción de un óxido no metálico (anhídrido ácido) con agua se forma un ácido ternario, en el cual el no metal (Cl) conserva el estado de oxidación (+7) del óxido; por lo tanto, el ácido es ácido perclórico, $HClO_4$.

b) El arsénico, un no metal del grupo 5A, exhibe los estados de oxidación comunes de +5 y $+5 - 2 = +3$. En la reacción del arsénico con oxígeno en exceso se produce el óxido de estado de oxidación más alto, As_2O_5. Por analogía con el óxido de fósforo en estado de oxidación +5, P_4O_{10}, podríamos escribir la fórmula As_4O_{10}, pero este óxido existe como As_2O_5.

c) La reacción de un metal del grupo 2A con oxígeno produce el óxido metálico normal; MgO, en este caso.



Respuesta



***a*)** $Cl_2O_7(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2HClO_4(ac)$

***b*)** $As_4(s) + 5O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2As_2O_5(s)$

***c*)** $2Mg(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2MgO(s)$

¡Precaución!
El ácido perclórico es un ácido fuerte especialmente peligroso porque también es un agente oxidante muy fuerte. Los percloratos (sales) que se obtienen por su reacción con bases tienden a explotar cuando se tocan o se agitan cuando están secos.

© George G. Stanley

Ejemplo 5.12 Predicción de productos de reacción

Prediga los productos de los pares de reactivos siguientes. Escriba una ecuación balanceada de cada reacción.

a) $CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow$

b) $Li_2O(s) + SO_3(\ell) \longrightarrow$

Estrategia

a) La reacción de un óxido metálico con agua produce un hidróxido metálico.

b) La reacción de un óxido metálico con un óxido no metálico produce una sal que tiene el catión del óxido metálico y el anión del ácido del cual el óxido no metálico es su anhídrido; el SO_3 es el anhídrido del ácido sulfúrico, H_2SO_4.

Respuesta

a) El óxido de calcio reacciona con agua para formar hidróxido de calcio.

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$$

b) El óxido de litio reacciona con el trióxido de azufre para formar sulfato de litio.

$$Li_2O(s) + SO_3(\ell) \longrightarrow Li_2SO_4(s)$$

Ahora debe resolver los ejercicios 66 a 69.

▶ El CaO se llama cal viva y el $Ca(OH)_2$ se llama cal apagada.

Reacciones de combustión

La combustión, o inflamación, es una reacción de oxidación-reducción en la cual el oxígeno se combina con rapidez con materiales oxidables en reacciones muy exotérmicas, generalmente con una llama visible. La combustión completa de *hidrocarburos*, de los combustibles fósiles, por ejemplo, produce dióxido de carbono y agua (vapor) como productos principales:

▶ Los hidrocarburos son compuestos que tienen sólo carbono e hidrógeno.

$$\overset{-4\ +1}{CH_4(g)} + \underset{\text{exceso}}{\overset{0}{2O_2(g)}} \xrightarrow{\text{calor}} \overset{+4\ -2}{CO_2(g)} + \overset{+1\ -2}{2H_2O(g)} + \text{calor}$$

$$\underset{\text{ciclohexano}}{\overset{-2\ +1}{C_6H_{12}(g)}} + \underset{\text{exceso}}{\overset{0}{9O_2(g)}} \xrightarrow{\text{calor}} \overset{+4\ -2}{6CO_2(g)} + \overset{+1\ -2}{6H_2O(g)} + \text{calor}$$

▶ Recuerde que los estados de oxidación se indican con números en círculos de color (azul para números de oxidación positivos, magenta para números de oxidación negativos, y gris para 0).

Como ya se mencionó, el origen del término "oxidación" se debe precisamente a estas reacciones, en las cuales el oxígeno "oxida" a otras especies.

Combustión de combustibles fósiles y contaminación del aire

Los combustibles fósiles son mezclas de composición variable, principalmente de hidrocarburos. Los quemamos para usar la energía que liberan y no para obtener productos químicos (figura 5.11); por ejemplo, cuando se quema octano, C_8H_{18}, en exceso de oxígeno (con mucho aire), se producen dióxido de carbono y agua. Hay muchos compuestos semejantes en los combustibles gasolina y diesel.

$$2C_8H_{18}(\ell) + \underset{\text{exceso}}{25O_2(g)} \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(\ell)$$

Se produce monóxido de carbono por combustión incompleta de los compuestos que contienen carbono en una cantidad limitada de oxígeno.

$$2C_8H_{18}(\ell) + \underset{\text{cantidad limitada}}{17O_2(g)} \longrightarrow 16CO(g) + 18H_2O(\ell)$$

Figura 5.11 En plantas como ésta se queman más de 10^7 toneladas de hulla (carbón mineral) para producir alrededor de 2×10^8 megawatts-hora de electricidad cada año.

▶ El carbono en forma de hollín es uno de los muchos tipos de *materia particulada* en el aire contaminado.

Cuando la cantidad de oxígeno es muy limitada, se produce carbón (hollín) por combustión incompleta de hidrocarburos. La reacción del octano es

$$\underset{\text{cantidad muy limitada}}{2C_8H_{18}(\ell) + 9O_2(g)} \longrightarrow 16C(s) + 18H_2O(\ell)$$

Cuando vea que sale humo azul o negro (carbón) de un motor de combustión interna (o hay olor de combustible en el aire) puede estar completamente seguro de que también se está produciendo monóxido de carbono que va al aire.

Vemos que la combustión incompleta de hidrocarburos genera productos indeseables —monóxido de carbono y carbono elemental (hollín)— que contaminan el aire. Por desgracia, todos los combustibles fósiles —gas natural, hulla, gasolina, queroseno, aceite y demás— también contienen impurezas no hidrocarbonadas indeseables que se queman produciendo óxidos que actúan como contaminantes adicionales del aire. Por el momento no es factible en términos económicos eliminar todas esas impurezas de los combustibles antes de quemarlos.

© Photo Researchers/Getty Images

Figura 5.12 El crecimiento prolífico de la vegetación que tuvo lugar durante el periodo carbonífero es la fuente de nuestros depósitos de hulla (carbón mineral).

Los combustibles fósiles resultan de la descomposición de las materias vegetal y animal (figura 5.12) y toda la materia viva tiene algo de azufre y nitrógeno, por tal razón los combustibles fósiles también contienen en grado variable azufre y nitrógeno como impurezas. En la tabla 5.6 se dan datos de algunos tipos de hulla (carbón mineral).

La combustión del azufre da lugar al dióxido de azufre, SO_2, probablemente el contaminante individual más peligroso.

$$\overset{0}{S_8}(s) + 8O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 8\overset{+4}{S}O_2(g)$$

La combustión del azufre que contiene la hulla genera una cantidad enorme de SO_2.

Muchos metales se encuentran en la naturaleza en forma de sulfuros. El proceso de extracción del metal libre (elemental) comprende la fase de **tostado** —calentamiento de una mena en presencia de aire— y en este proceso, muchos de los sulfuros metálicos se convierten en óxido metálico y SO_2. A continuación, los óxidos metálicos se reducen para formar el metal libre; por ejemplo, considere el caso del sulfuro de plomo, PbS, como ejemplo:

$$2PbS(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2PbO(s) + 2SO_2(g)$$

El dióxido de azufre es corrosivo; daña las plantas, los materiales estructurales y a los humanos; produce irritación nasal, pulmonar y en la garganta. El oxígeno del aire oxida con lentitud el dióxido de azufre a trióxido de azufre, SO_3:

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(\ell)$$

Tabla 5.6 Composición porcentual típica del carbón mineral (hulla) (en seco y libre de cenizas)

	C	H	O	N	S
lignito	70.59	4.47	23.13	1.04	0.74
subituminoso	77.2	5.01	15.92	1.30	0.51
bituminoso	80.2	5.80	7.53	1.39	5.11
antracita	92.7	2.80	2.70	1.00	0.90

© John Bartholomew/Corbis

La Blue Ridge Mountain (Montaña Azul) cerca de Palmerton, Pennsylvania, fue diezmada por la contaminación con SO_2 proveniente de la refinería ubicada en ese lugar. En el tostado de mena de ZnS se obtenía ZnO (que se utilizaba para fabricar zinc metálico) y SO_2, el cual se capturaba casi en su totalidad para fabricar ácido sulfúrico; sin embargo, el desprendimiento acumulativo de SO_2 durante muchos años destruyó la mayor parte de la vegetación de la montaña cercana a la refinería. En la actualidad, la refinería está cerrada y la Agencia de Protección Ambiental (EPA, por su sigla en inglés) está realizando una extensa recuperación de la montaña utilizando vegetación resistente al zinc y al ácido.

El trióxido de azufre se combina con la humedad del aire para formar el ácido fuerte corrosivo, ácido sulfúrico:

$$SO_3(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2SO_4(\ell)$$

Los óxidos de azufre son los causantes principales de la lluvia ácida.

Los compuestos de nitrógeno también son impurezas de los combustibles fósiles y se queman para formar óxido nítrico, NO; sin embargo, casi todo el nitrógeno del NO de los gases de escape, hornos, automóviles, aeroplanos y demás, proviene del aire que se mezcla con el combustible.

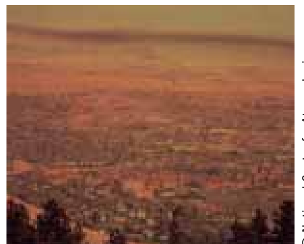
▶ Recuerde que la composición del "aire limpio" es *aproximadamente* del 80% de N_2 y el 20% de O_2 en masa; esta reacción *no* ocurre a temperatura ambiente, pero sí a la temperatura elevada de los hornos, motores de combustión interna y motores de aviones.

$$\overset{0}{N_2}(g) + O_2(g) \longrightarrow 2\overset{+2}{N}O(g)$$

El oxígeno del aire puede oxidar el NO a dióxido de nitrógeno, NO_2; esta reacción se incrementa en presencia de la luz ultravioleta solar.

$$2\overset{+2}{N}O(g) + O_2(g) \xrightarrow[\text{luz}]{\text{UV}} 2\overset{+4}{N}O_2(g) \qquad \text{(un gas café rojizo)}$$

La niebla café rojiza que flota sobre muchas ciudades en tardes soleadas se debe al NO_2 (figura 5.13) y es probable que también sea la causa de los problemas respiratorios asociados con este tipo de contaminación. El NO_2 puede reaccionar para formar otros óxidos de nitrógeno y otros contaminantes secundarios.



© National Center for Atmospheric Research/National Science Foundation

Figura 5.13 Contaminación fotoquímica (niebla café) flotando sobre una ciudad.

Además de ser un contaminante en sí mismo, el dióxido de nitrógeno reacciona con el agua del aire para formar ácido nítrico, otro contribuyente importante de la lluvia ácida.

$$3NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2HNO_3(ac) + NO(g)$$

TÉRMINOS CLAVE

Ácido ternario Ácido que se compone de tres elementos: H, O y (por lo general) otro no metal.

Actínidos Elementos del 90 al 103 (después del *actinio*).

Afinidad electrónica Cantidad de energía que se absorbe en el proceso en el que se agrega un electrón a un átomo gaseoso neutro aislado para formar un ion gaseoso con carga de 1−; si se desprende energía, su valor es negativo.

Anfoterismo Capacidad de una sustancia para reaccionar tanto con ácidos como con bases.

Angstrom (Å) 10^{-10} m, 10^{-1} nm o 100 pm.

Anhídrido ácido Óxido no metálico que reacciona con agua para formar un ácido.

Anhídrido básico Óxido metálico que reacciona con agua para dar una base.

Carga nuclear efectiva (Z_{ef}) Carga nuclear que experimentan los electrones más externos de un átomo; carga nuclear real menos los efectos de protección a causa de los electrones de capas internas.

Catalizador Sustancia que acelera una reacción química sin consumirse en la reacción.

Configuración de gas noble Configuración electrónica estable de un gas noble.

Efecto de protección Los electrones de orbitales ocupados *s* y *p* entre el núcleo y los electrones de la capa más externa protegen un poco a los electrones de la capa más externa del efecto de los protones del núcleo; también se conoce con el nombre de efecto de pantalla.

Electronegatividad Medida de la tendencia relativa de un átomo para atraer electrones hacia sí cuando está combinado químicamente con otro átomo.

Elementos (metales) de transición *d* Elementos de los grupos B de la tabla periódica; suelen simplemente recibir el nombre de elementos de transición.

Elementos (metales) de transición *f* Elementos del 58 al 71 y del 90 al 103; también se les da el nombre de elementos (metales) de transición interna.

Elementos de transición interna Véase *Elementos metales de transición f*.

Elementos representativos Elementos de los grupos A de la tabla periódica.

Energía de ionización Cantidad de energía que se necesita para separar el electrón menos fuertemente unido de un átomo o ion gaseoso aislado.

Gases nobles Elementos del grupo periódico 8A; también se les llama gases raros; al principio se les dio el nombre de gases inertes.

Hidruro iónico Compuesto iónico que contiene al ion hidruro, H^-.

Isoelectrónico Que tiene igual número de electrones.

Lantánidos Elementos del 58 al 71 (después del *lantano*).

Ley periódica Las propiedades de los elementos son funciones periódicas de su número atómico.

Número (estado) de oxidación Números arbitrarios que pueden utilizarse como ayuda para escribir fórmulas y balancear ecuaciones; para los iones de átomos sencillos corresponden a la carga del ion; a los elementos menos metálicos se les asignan números de oxidación negativos en compuestos y iones.

Óxido Compuesto binario del oxígeno.

Óxido ácido Véase *Anhídrido ácido*.

Óxido anfótero Óxido que exhibe algunas propiedades ácidas y algunas básicas.

Óxido básico Véase *Anhídrido básico*.

Óxido normal Óxido metálico que contiene el ion óxido, O^{2-} (oxígeno en estado de oxidación -2).

Periodicidad Variaciones periódicas regulares de las propiedades de los elementos según su número atómico y posición en la tabla periódica.

Peróxido Compuesto que contiene oxígeno en estado de oxidación -1. Los peróxidos metálicos contienen el ion peróxido, O_2^{2-}.

Radical Especie química que tiene uno o más electrones desapareados; una gran cantidad de radicales son muy reactivos.

Radio atómico Radio de un átomo.

Radio iónico Radio de un ion.

Reacción de combustión Reacción rápida de oxidación-reducción de una sustancia oxidable con oxígeno en una reacción muy exotérmica, de ordinario con una llama visible.

Superóxido Compuesto que contiene el ion superóxido, O_2^- (oxígeno en estado de oxidación de $-\frac{1}{2}$).

Tostado Calentamiento de una mena de un elemento en presencia de aire.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Clasificación de los elementos

1. Defina y ejemplifique con claridad y en forma concisa los términos siguientes: *a*) elementos representativos, *b*) elementos de transición *d*, *c*) elementos de transición interna.

2. La tercera capa ($n = 3$) tiene subcapas *s*, *p* y *d*. ¿Por qué el periodo 3 sólo se compone de ocho elementos?

3. Explique el número de elementos que hay en el periodo 5.

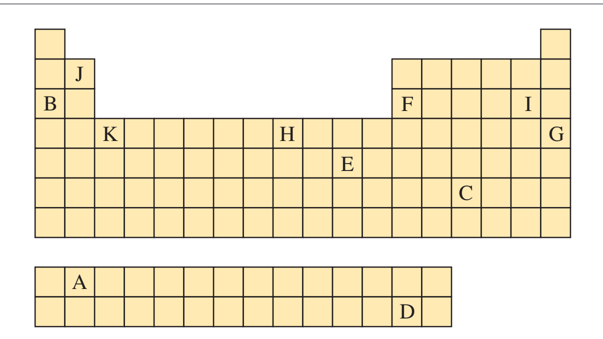
4. ▲ ¿Cuál sería el número atómico del metal alcalino aún sin descubrir del periodo 8?

5. Identifique el grupo, familia u otra posición en la tabla periódica de cada elemento con la configuración electrónica más externa *a*) ns^2np^3; *b*) ns^2; *c*) $ns^2(n-1)d^{0-2}(n-2)f^{1-14}$.

6. Repita el ejercicio 5 para *a*) ns^2np^5; *b*) ns^1; *c*) $ns^2(n-1)d^{1-10}$; *d*) ns^2np^1.

7. Escriba la configuración electrónica más externa de *a*) los metales alcalinotérreos, *b*) la primera columna de los metales de transición *d* y *c*) los metales alcalinos.

8. ¿Cuál(es) de los elementos de la tabla periódica siguiente es (son) *a*) metales alcalinos, *b*) un elemento con la configuración electrónica más externa d^7s^2, *c*) lantánidos, *d*) elementos representativos del bloque *p*, *e*) elementos con subcapas *f* parcialmente ocupadas, *f*) halógenos, *g*) elementos representativos del bloque *s*, *h*) actínidos, *i*) elementos de transición *d*, *j*) gases nobles, *k*) elementos alcalinotérreos?



9. Identifique los elementos y la parte de la tabla periódica en la que se encuentran los elementos con las configuraciones siguientes. *a*) $1s^22s^22p^63s^23p^64s^2$; *b*) [Kr] $4d^85s^2$; *c*) [Xe] $4f^{14}5d^56s^1$; *d*) [Xe] $4f^96s^2$; *e*) [Kr] $4d^{10}5s^25p^4$; *f*) [Kr] $4d^{10}4f^{14}5s^25p^65d^{10}6s^26p^1$.

10. *a*) ¿Qué iones en esta lista tienen probabilidad de formar: K^{2+}, Cs^+, Al^{4+}, F^{2-}, Se^{2-}? *b*) ¿Cuál, si hay alguno, de los iones anteriores tiene una configuración de gas noble?

11. Proporcione la configuración electrónica de los siguientes iones e indique cuáles son isoelectrónicos. *a*) Ca^{2+}; *b*) K^+; *c*) O^{2-}.

Radio atómico

12. ¿Qué se entiende por protección nuclear? ¿Qué efecto tiene ésta sobre las tendencias del radio atómico?

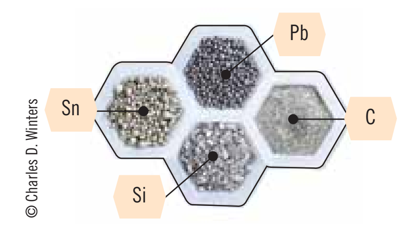
* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

13. ¿Por qué el radio atómico disminuye de izquierda a derecha en un periodo de la tabla periódica?

14. Considere los elementos del grupo 6A. Aunque hasta ahora no se han aislado ni sintetizado, ¿qué podría predecir en cuanto al radio atómico del elemento 116?

15. La variación del radio atómico de los elementos de transición no es tan pronunciada como en los elementos representativos. ¿Por qué?

16. Ordene de manera creciente los grupos de átomos siguientes según su radio atómico: *a*) elementos alcalinotérreos, *b*) gases nobles, *c*) elementos representativos del tercer periodo, *d*) C, Si, Sn y Pb.



C (*derecha*), Si (*abajo*), Sn (*izquierda*), Pb (*arriba*)

17. Ordene las especies siguientes según su radio atómico decreciente: S, Cl^-, Ar, K^+. Explique su respuesta.

Energía de ionización

18. Defina *a*) primera energía de ionización, *b*) segunda energía de ionización.

19. ¿Por qué la segunda energía de ionización de un elemento dado siempre es mayor que la primera energía de ionización?

20. ¿Qué relación común existe entre el radio atómico y la primera energía de ionización, sin que cambien otros factores?

21. ¿Qué relación común existe entre la carga nuclear y la primera energía de ionización, sin que cambien otros factores?

22. ¿Qué relación existe entre la protección y la primera energía de ionización, cuando se recorre un periodo de la tabla periódica?

23. ¿Qué relación existe entre la protección y la primera energía de ionización en un grupo de la tabla periódica?

24. Ordene los miembros de los grupos de elementos siguientes según su primera energía de ionización creciente: *a*) metales alcalinos, *b*) halógenos, *c*) elementos del segundo periodo, *d*) Br, F, B, Ga, Cs e H.

25. Los cinco valores siguientes de energía de ionización pertenecen a un elemento del segundo periodo: $EI_1 = 1.33 \times 10^{-21}$ kJ/átomo; $EI_2 = 4.03 \times 10^{-21}$ kJ/átomo; $EI_3 = 6.08 \times 10^{-21}$ kJ/átomo; $EI_4 = 4.16 \times 10^{-20}$ kJ/átomo; $EI_5 = 5.45 \times 10^{-20}$ kJ/átomo. Identifique el elemento y explique por qué lo seleccionó.

26. ¿Qué relación general existe entre el tamaño de los átomos del periodo 2 y su primera energía de ionización? Razone la relación.

27. En una gráfica de la primera energía de ionización en función del número atómico de los periodos 2 y 3 existen "hundimientos" en los elementos de 3A y 6A. Explique estos hundimientos.

28. Con base en la configuración electrónica, ¿esperaría la existencia del ion Li^{2+} en compuestos? ¿Por qué? ¿Cómo sería en el caso del Be^{2+}?

29. ¿Cuánta energía, en kilojoules, deben absorber 1.25 mol de átomos de litio gaseoso para convertirse en su totalidad en iones Li^+ gaseoso?

Litio

30. Ordene los elementos siguientes con base en su valor negativo creciente de afinidad electrónica: P, S, Cl y Br.

31. Ordene los elementos de los incisos siguientes según su afinidad electrónica negativa creciente. *a*) metales del grupo 1A, *b*) elementos del grupo 4A, *c*) elementos del segundo periodo, *d*) Li, K, C, F y Cl.

Algunos usos de los elementos del grupo 4A

32. La afinidad electrónica de los halógenos es mucho más negativa que la de los elementos de grupo 6A. ¿Por qué es así?

33. La adición de un segundo electrón para formar un ion con carga 2− siempre es endotérmica. ¿Por qué es así?

34. Escriba la ecuación de los cambios que se describen a continuación y escriba la configuración de cada átomo o ion que se indica: *a*) afinidad electrónica del oxígeno, *b*) afinidad electrónica del cloro, *c*) afinidad electrónica del magnesio.

Radio iónico

35. Seleccione al miembro más pequeño de cada par. *a*) N y N^{3-}; *b*) Ba y Ba^{2+}; *c*) Se y Se^{2-}; *d*) Co^{2+} y Co^{3+}.

36. Ordene los cationes de los incisos siguientes según su radio iónico creciente: *a*) K^+, Ca^{2+}, Ga^{3+}; *b*) Ca^{2+}, Be^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}; *c*) Al^{3+}, Sr^{2+}, Rb^+, K^+; *d*) K^+, Ca^{2+}, Rb^+.

37. Estudie el radio del Cl y del Cl^- en la figura 5.4. ¿Por qué es mayor uno que el otro?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

38. Ordene los aniones de los incisos siguientes según su radio iónico creciente: *a*) Cl^-, S^{2-}, P^{3-}; *b*) O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}; *c*) N^{3-}, S^{2-}, Br^-, P^{3-}; *d*) Cl^-, Br^-, I^-.
39. Seleccione el átomo o ion de cada par que tenga el radio más pequeño. *a*) Cs o Rb; *b*) O^{2-} u O; *c*) Br o As; *d*) Ba o Ba^{2+}; *e*) Cl^- o Ca^{2+}.
40. Casi todos los metales de transición forman más de un ion positivo. Por ejemplo, el hierro forma iones Fe^{2+} y Fe^{3+} y el estaño, Sn^{2+} y Sn^{4+}. ¿Cuál es el de menor tamaño de cada par y por qué?

Electronegatividad

41. ¿Qué se entiende por electronegatividad?
42. Ordene los elementos de los incisos siguientes según su electronegatividad creciente: *a*) Pb, C, Sn, Ge; *b*) S, Na, Mg, Cl; *c*) P, N, Sb, Bi; *d*) Se, Ba, F, Si, Sc.
43. ¿Cuál de los enunciados siguientes es mejor? ¿Por qué? *a*) En un enlace químico el magnesio atrae débilmente a los electrones por su bajo valor de electronegatividad. *b*) La electronegatividad del magnesio es baja porque atrae débilmente a los electrones en un enlace químico.
44. Acomode los elementos Na, Si y S de acuerdo con *a*) incremento en el radio atómico; *b*) incremento en la primera energía de ionización; *c*) disminución en la electronegatividad.
45. Un elemento sólo tiene un número de oxidación negativo cuando se combina con otros elementos. Utilice la tabla de valores de electronegatividad para determinar de qué elemento se trata.

Números de oxidación

46. Asigne el número de oxidación al elemento especificado en cada grupo de compuestos. *a*) P en PCl_3, P_2O_5, P_4O_{10}, HPO_3, H_3PO_3, $POCl_3$, $H_4P_2O_7$, $Mg_3(PO_4)_2$; *b*) Br en Br^-, BrO^-, BrO_2^-, BrO_3^-, BrO_4^-; *c*) Mn en MnO, MnO_2, $Mn(OH)_2$, K_2MnO_4, $KMnO_4$, Mn_2O_7; *d*) O en OF_2, Na_2O, Na_2O_2, KO_2.
47. Asigne el número de oxidación al elemento especificado en cada grupo de compuestos. *a*) N en NO, N_2O_3, N_2O_4, NH_4Cl, N_2H_4, NH_2OH, HNO_2, HNO_3; *b*) C en CO, CO_2, CH_2O, CH_4O, C_2H_6O, Na_2CO_3, C_6H_6; *c*) S en S^{2-}, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$,$S_4O_6^{2-}$ H_2S.
48. Asigne el número de oxidación al elemento especificado en cada grupo. *a*) N en N^{3-}, NO_2^-, NO_3^-, N_3^-, NH_4^+; *b*) Cl en Cl_2, HCl, HClO, $HClO_2$, $KClO_3$, Cl_2O_7, $Ca(ClO_4)_2$, PCl_5.
49. Asigne el número de oxidación al elemento especificado en cada grupo de compuestos. *a*) S en S_8, H_2S, SO_2, SO_3, Na_2SO_3, H_2SO_4, K_2SO_4; *b*) Cr en CrO_2^-, $Cr(OH)_4^-$, CrO_4^{2-}, $Cr_2O_7^{2-}$; *c*) B en BO_2^-, BO_3^{3-}, $B_4O_7^{2-}$.

Propiedades periódicas

50. Compare los valores respectivos de la primera energía de ionización (consulte la tabla 5.1) y afinidad electrónica (consulte la tabla 5.2) de algunos elementos. ¿Cuál de las energías es mayor? ¿Por qué?
51. Compare los valores respectivos de la primera energía de ionización (consulte la tabla 5.1) y afinidad electrónica (consulte la tabla 5.2) del nitrógeno con las del carbono y del oxígeno. Explique por qué los valores del nitrógeno son considerablemente diferentes.

Hidrógeno e hidruros

52. Elabore un resumen de las propiedades físicas del hidrógeno.
53. Escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares de *a*) la reacción del hierro con vapor de agua, *b*) reacción de calcio con ácido clorhídrico, *c*) electrólisis del agua y *d*) la reacción del "gas de agua".
54. Escriba la ecuación balanceada de unidades formulares para preparar *a*) un hidruro iónico y *b*) un compuesto molecular binario de hidrógeno.
55. Clasifique los hidruros siguientes como iónicos o moleculares: *a*) NaH, *b*) H_2S, *c*) AlH_3, *d*) RbH, *e*) NH_3.
56. Explique por qué el NaH y el H_2S tienen diferentes grados de carácter iónico.
57. Escriba ecuaciones de unidades formulares de la reacción con agua de *a*) CaH_2, *b*) AlH_3 y *c*) NaH.

© Charles D. Winters

58. Dé nombre a los compuestos (puros) siguientes: *a*) H_2S, *b*) HCl, *c*) KH, *d*) NH_3, *e*) H_2Se, *f*) MgH_2, *g*) AlH_3.
59. Escriba una ecuación de unidades formulares de la reacción de un hidruro iónico con agua. ¿Qué productos se forman siempre en estas reacciones?

Oxígeno y óxidos

60. Compare y contraste en forma breve las propiedades del oxígeno con las del hidrógeno.
61. Escriba ecuaciones moleculares para mostrar cómo se puede preparar oxígeno a partir de *a*) óxido de mercurio(II), HgO; *b*) peróxido de hidrógeno, H_2O_2; y *c*) clorato de potasio, $KClO_3$.
62. ▲ ¿Cuáles de los elementos siguientes forman óxidos normales como productos principales cuando reaccionan con oxígeno? *a*) Li, *b*) Ba, *c*) Rb, *d*) Mg, *e*) Zn (sólo tiene un estado de oxidación común), *f*) Al.
63. ¿El oxígeno tiene número de oxidación positivo cuando se combina con qué elemento? Compare los valores de electronegatividad del oxígeno y ese elemento.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

64. Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción de los elementos siguientes con una *cantidad limitada* de oxígeno: *a*) C, *b*) As_4 y *c*) Ge.

65. Escriba ecuaciones balanceadas para la reacción de los elementos siguientes con un *exceso* de oxígeno: *a*) C, *b*) As_4 y *c*) Ge.

66. Mencione la diferencia entre óxidos normales, peróxidos y superóxidos. ¿Cuál es el estado de oxidación del oxígeno en cada caso?

67. ▲ ¿Cuáles de los anhídridos siguientes pueden clasificarse como básicos? *a*) CO_2, *b*) Li_2O, *c*) SeO_3, *d*) CaO, *e*) N_2O_5.

68. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes y dé nombre a los productos: *a*) dióxido de carbono, CO_2, con agua; *b*) trióxido de azufre, SO_3, con agua; *c*) trióxido de selenio, SeO_3, con agua; *d*) pentóxido de dinitrógeno, N_2O_5, con agua, y *e*) heptóxido de dicloro, Cl_2O_7 con agua.

69. Escriba ecuaciones balanceadas para las reacciones siguientes y dé nombre a los productos: *a*) óxido de sodio, Na_2O, con agua; *b*) óxido de calcio, CaO, con agua; *c*) óxido de litio, Li_2O, con agua; *d*) óxido de magnesio, MgO, con dióxido de azufre, SO_2; *e*) óxido de calcio, CaO, con dióxido de carbono, CO_2.

70. ▲ Identifique los anhídridos ácidos de los ácidos ternarios siguientes: *a*) H_2SO_4, *b*) H_2CO_3, *c*) H_2SO_3, *d*) H_3PO_4, *e*) HNO_2.

71. Identifique los anhídridos básicos de los hidróxidos metálicos siguientes: *a*) NaOH, *b*) $Mg(OH)_2$, *c*) $Fe(OH)_2$, *d*) $Al(OH)_3$.

Reacciones de combustión

72. Defina combustión. Escriba una ecuación balanceada para la combustión de hidrógeno diatómico.

73. Escriba reacciones de la combustión completa de los compuestos siguientes: *a*) metano, $CH_4(g)$, *b*) propano, $C_3H_8(g)$, *c*) etanol, $C_2H_5OH(\ell)$.

© Charles D. Winters

74. Escriba ecuaciones de la combustión *incompleta* de los compuestos siguientes para formar monóxido de carbono: *a*) metano, $CH_4(g)$, *b*) propano, $C_3H_8(g)$. Como vimos, dos sustancias pueden reaccionar para formar productos distintos cuando se mezclan en proporciones diferentes en condiciones distintas.

Para contestar los ejercicios 75 y 76, dibuje las representaciones moleculares de los materiales antes y después de la reacción como se indica en las descripciones cuantitativas.

75. El etano, C_2H_6, arde en exceso de oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Para ejemplificar esta reacción, dos moléculas de etano reaccionan en presencia de nueve moléculas de oxígeno, O_2, para producir cuatro moléculas de dióxido de carbono, seis moléculas de agua y quedan sin reaccionar dos moléculas de oxígeno.

Etano, C_2H_6

76. El propano, C_3H_8, arde en exceso de oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Para ejemplificar esta reacción, una molécula de propano reacciona en presencia de siete moléculas de oxígeno, O_2, para formar tres moléculas de dióxido de carbono, cuatro moléculas de agua y quedan sin reaccionar dos moléculas de oxígeno.

Propano C_3H_8

77. ▲ *a*) ¿Cuánto SO_2 se forma cuando se quema 1.00 kg de carbón bituminoso que contiene el 5.15% de azufre en masa? Considere que todo el azufre se convierte en SO_2. *b*) Si el 19.0% del SO_2 se escapa a la atmosfera y el 75.0% de este SO_2 que escapa se convierte en H_2SO_4, ¿cuántos gramos de H_2SO_4 se producen en la atmosfera?

78. ▲ Escriba ecuaciones de la combustión completa de los compuestos siguientes. Suponga que el azufre se convierte en SO_2 y que el nitrógeno se convierte en NO. *a*) $C_6H_5NH_2(\ell)$, *b*) $C_2H_5SH(\ell)$, *c*) $C_7H_{10}NO_2S(\ell)$.

Ejercicios conceptuales

79. Escriba la configuración electrónica del producto de la segunda ionización del tercer metal alcalinotérreo de mayor tamaño.

80. Le dan los radios atómicos de 110 pm, 118 pm, 120 pm, 122 pm y 135 pm, pero no sabe a qué elementos (As, Ga, Ge, P y Si) corresponden estos valores. ¿Cuál debe ser el valor del radio atómico del germanio?

81. ¿Cuál tiene mayor tamaño: Na^+ o F^-? Para cada uno de estos iones dibuje la forma del orbital de más alta energía ocupado.

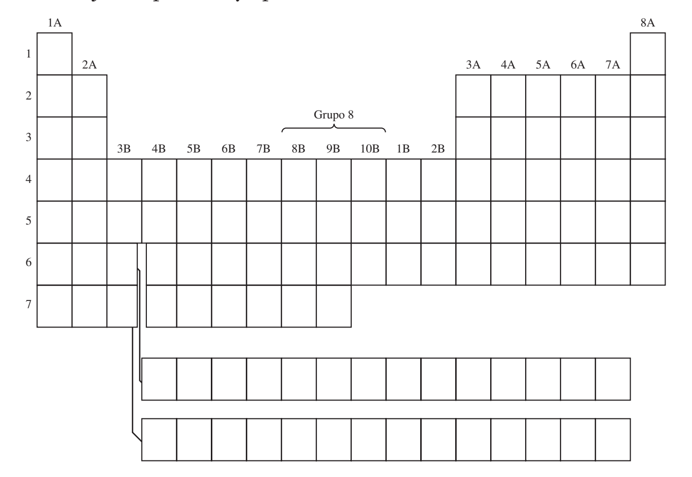
Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

82. Escriba la configuración electrónica del berilio y del magnesio. Con base en sus configuraciones electrónicas, ¿qué semejanzas en sus propiedades químicas puede predecir? Compare el tamaño de sus iones más estables.

83. La dolomita suele ser más porosa que la caliza; una explicación del origen de la dolomita es que resulta de la sustitución parcial del calcio por magnesio de un sedimento original de caliza. ¿Es esta explicación razonable, dado que conoce el radio iónico del calcio y del magnesio?

84. En un esquema de la tabla periódica como el que se encuentra abajo, marque las áreas en las que el "último" electrón asignado en la configuración electrónica se encuentra en un orbital ocupado de cada uno de los siguientes tipos: 1*s*, 2*s*, 2*p*, 3*s*, 3*p*, 3*d*, 4*s*, 4*p*, 4*d*, 4*f*, 5*s*, 5*p*, 5*d*, 5*f*, 6*s*, 6*p*, 6*d*, 7*s* y 7*p*.



85. Por lo general, los elementos con afinidades electrónicas muy negativas ganan electrones fácilmente para formar iones negativos. ¿Cuál grupo de elementos tiende a formar con mayor facilidad aniones?

86. Identifique todos los elementos que tienen una electronegatividad de 3.0 o mayor. ¿Dónde se localizan en la tabla periódica? Identifique todos los elementos que tienen una electronegatividad de 1.0 o menos. Con excepción del Yb, ¿dónde se localizan en la tabla periódica?

87. La figura 5.9 incluye las fórmulas de los óxidos normales de los elementos representativos en su máximo estado de oxidación. Utilice estas fórmulas para determinar el número de oxidación de cada elemento, suponiendo que el oxígeno tiene un número de oxidación de −2. ¿Cuál es el número de oxidación de cada elemento de los grupos 1A, 2A, 3A, 4A, 5A y 6A? ¿Cuál es el número de oxidación de la mayoría de los elementos en el grupo 7A? ¿Cuál elemento es la excepción?

Construyendo su conocimiento

88. El hidrógeno puede obtenerse por electrólisis del agua, y algún día va a ser un sustituto importante de los combustibles actuales. Describa algunos de los problemas que pronosticaría si el hidrógeno se fuera a usar en los vehículos motorizados actuales.

89. El Rb^+ es el único ion químicamente estable del rubidio. El ion monoatómico más estable del bromo es el Br^-. El kriptón (Kr) está entre los elementos menos reactivos de todos los que se conocen. Compare las configuraciones electrónicas de Rb^+, Br^- y Kr. A continuación prediga los iones monoatómicos más estables del estroncio (Sr) y selenio (Se).

90. La primera energía de ionización del potasio es de 419 kJ/mol. ¿Cuál es la frecuencia mínima de la luz que se requiere para ionizar átomos de potasio gaseosos?

91. El potasio y el argón serían anomalías de una tabla periódica en la que los elementos se ordenaran según su masa atómica creciente. Identifique otros dos elementos de los metales de transición cuya posición en la tabla periódica estaría al revés con base en la secuencia de masa atómica. ¿Qué par de elementos estaría obviamente fuera de lugar con base en su comportamiento químico? Explique sus respuestas en términos del modelo atómico actual, mostrando la configuración electrónica de esos elementos.

92. ▲ La segunda energía de ionización del magnesio es de 1451 kJ/mol. ¿Cuántos kilojoules de energía deben absorber 1.75 g de átomos de magnesio gaseoso para convertirse en iones Mg^{2+} gaseoso?

93. La reactividad química del carbono y del plomo es semejante, pero también existen diferencias importantes. Mediante su configuración electrónica explique estas semejanzas y diferencias.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de la información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

94. Busque en internet "MSDS Data Sheets" ("Hoja de datos de seguridad de materiales"). Localice en MSDS el nitrato de sodio. *a*) ¿Qué significa LDLo? *b*) ¿Qué significa "mus"?

95. En tanto se encuentre en la hoja MSDS del nitrato de sodio que se requiere en el ejercicio 94, conteste lo siguiente: *a*) ¿Qué indica la frase Riesgo "R8"? *b*) ¿Qué indica la frase de seguridad "S39"?

96. Vaya a **http://www.nist.gov/pml/data/ion_energy.cfm** y localice los valores de la primera energía de ionización dados para Al y P. ¿Son estos valores distintos de los que se encuentran en la tabla 5.1? Explique su respuesta.

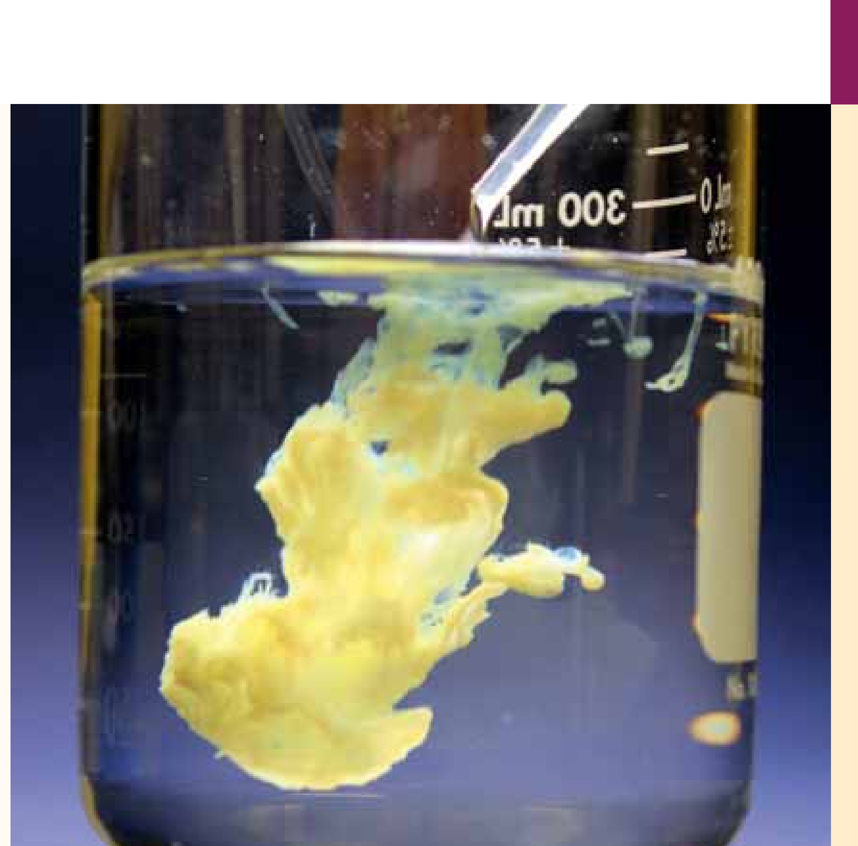
97. ▲ Utilice un *Manual de química y física* o un sitio adecuado de internet y busque los radios iónicos cristalinos de los elementos. Trace una gráfica del número atómico en función del radio de los iones 2+ de la primera serie de transición *d*. ¿Existe alguna tendencia? ¿Es un tamaño mínimo formado durante la transición del Sc^{2+} al Zn^{2+}? ¿Los valores de la segunda y tercera series de transición *d* parecen formar un mínimo semejante aproximadamente en el mismo número de grupo?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Algunos tipos de reacciones químicas

6



© George G. Stanley

Al verter una solución de nitrato de plata, $AgNO_3$, en una solución de yoduro de potasio, KI, se produce inmediatamente un precipitado: yoduro de plata, AgI. El nitrato de potasio, KNO_3, es soluble y permanece en la solución.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Identificar y describir los no electrolitos, electrolitos fuertes y electrolitos débiles
- Identificar y clasificar ácidos (fuertes, débiles), bases (fuertes, débiles, insolubles) y sales (solubles, insolubles); utilizar las reglas de solubilidad
- Describir las reacciones en solución acuosa mediante la escritura de ecuaciones de unidades formulares, ecuaciones iónicas totales y ecuaciones iónicas netas
- Dar nombre y escribir fórmulas de compuestos comunes inorgánicos binarios y ternarios
- Identificar las reacciones de oxidación-reducción, especies que se oxidan o se reducen y agentes oxidantes y agentes reductores
- Identificar y describir los tipos de reacciones: de descomposición, de desplazamiento, de diversas de metátesis y con formación de gases

En este capítulo examinamos algunos tipos de reacciones químicas. Dado que se conocen millones de reacciones, es conveniente y útil agruparlas en tipos para trabajar en forma sistemática con ellas. Describimos si un compuesto es capaz o no de disolverse en agua para formar una solución acuosa y la manera en la que se comportan estas soluciones, incluyendo su capacidad para conducir electricidad. Introducimos varias formas para representar reacciones químicas en solución acuosa —ecuaciones de unidades formulares, ecuaciones iónicas totales y ecuaciones iónicas netas— y ventajas y desventajas de estos métodos. También presentamos formas sistemáticas para describir reacciones químicas, así como sus reactivos y productos.

6.1 Soluciones acuosas: una introducción

▶ Los iones con carga positiva se denominan *cationes*, y los iones con carga negativa se llaman *aniones* (consulte la sección 2.2). La fórmula de una sal puede incluir H u OH, pero *debe* contener otro catión *y* otro anión. Por ejemplo, el $NaHSO_4$ y el $Al(OH)_2Cl$ son sales, pero el NaOH y el Na_2O no lo son.

Casi tres cuartas partes de la corteza terrestre están cubiertas con agua. Los líquidos corporales de todas las plantas y animales se componen de agua. En consecuencia, podemos advertir que muchas reacciones químicas importantes tienen lugar en solución acuosa (agua) o en contacto con ella. En el capítulo 3 introdujimos las soluciones y las formas de expresión de la concentración de las mismas. Antes de comenzar con nuestro estudio sistemático de las reacciones químicas, es útil saber qué tipos de sustancias son solubles en agua y las formas en que existen.

Muchas sustancias que interactúan con el agua se clasifican como ácidos, bases o sales. Un **ácido** se puede definir como una sustancia que produce iones hidrógeno, H^+, en solución acuosa. Se suelen escribir las fórmulas de los ácidos inorgánicos colocando el hidrógeno al inicio. Los ácidos orgánicos generalmente se pueden reconocer por la presencia del grupo COOH en su fórmula. Muchas propiedades de las soluciones acuosas de los ácidos se deben a los iones H^+ (ac). Éstas se describen en la sección 10.4. Una **base** es una sustancia que produce iones hidróxido, OH^-, en solución acuosa. Los ácidos y las bases se identifican posteriormente en las subsecciones 2, 3 y 4. Una **sal** es un compuesto iónico que contiene un catión diferente del H^+ y un anión diferente del grupo hidróxido, OH^-, o del ion óxido, O^{2-} (consulte la tabla 2.2). Como se estudiará más adelante en este capítulo, las sales se forman cuando los ácidos reaccionan con las bases.

▶ Para proporcionar una descripción más detallada de las reacciones, se indican los estados físicos de los reactivos y de los productos: (g) para gases, (ℓ) para líquidos y (s) para sólidos. La notación (ac) después de los iones indica que están hidratados en solución acuosa; esto significa que interactúan con moléculas de agua en solución. La ionización completa de un electrolito fuerte se indica por una sola flecha (⟶).

1 Electrolitos y grado de ionización

La **disociación** es el proceso por el cual un *compuesto iónico* sólido, como el NaCl, se separa en sus iones en solución:

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Los compuestos moleculares, por ejemplo el HCl *puro*, existen como moléculas discretas y no contienen iones. Sin embargo, muchos de estos compuestos forman iones en solución. La ionización se refiere al proceso en el cual un *compuesto molecular* se separa o reacciona con el agua para formar iones en solución:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Los solutos solubles en agua pueden clasificarse como electrolitos o no electrolitos.

Los **electrolitos** son sustancias cuyas soluciones acuosas conducen la corriente eléctrica. Los **electrolitos fuertes** son sustancias que conducen bien la electricidad en soluciones acuosas diluidas. Los **electrolitos débiles** son malos conductores de la electricidad en soluciones acuosas diluidas. Las soluciones acuosas de **no electrolitos** no conducen la electricidad.

► El agua pura no conduce electricidad; es un aislante eléctrico.

El movimiento de los iones conduce la corriente eléctrica a través de la solución acuosa. La fuerza de un electrolito depende del número de iones en solución, así como de la carga de los iones (figura 6.1).

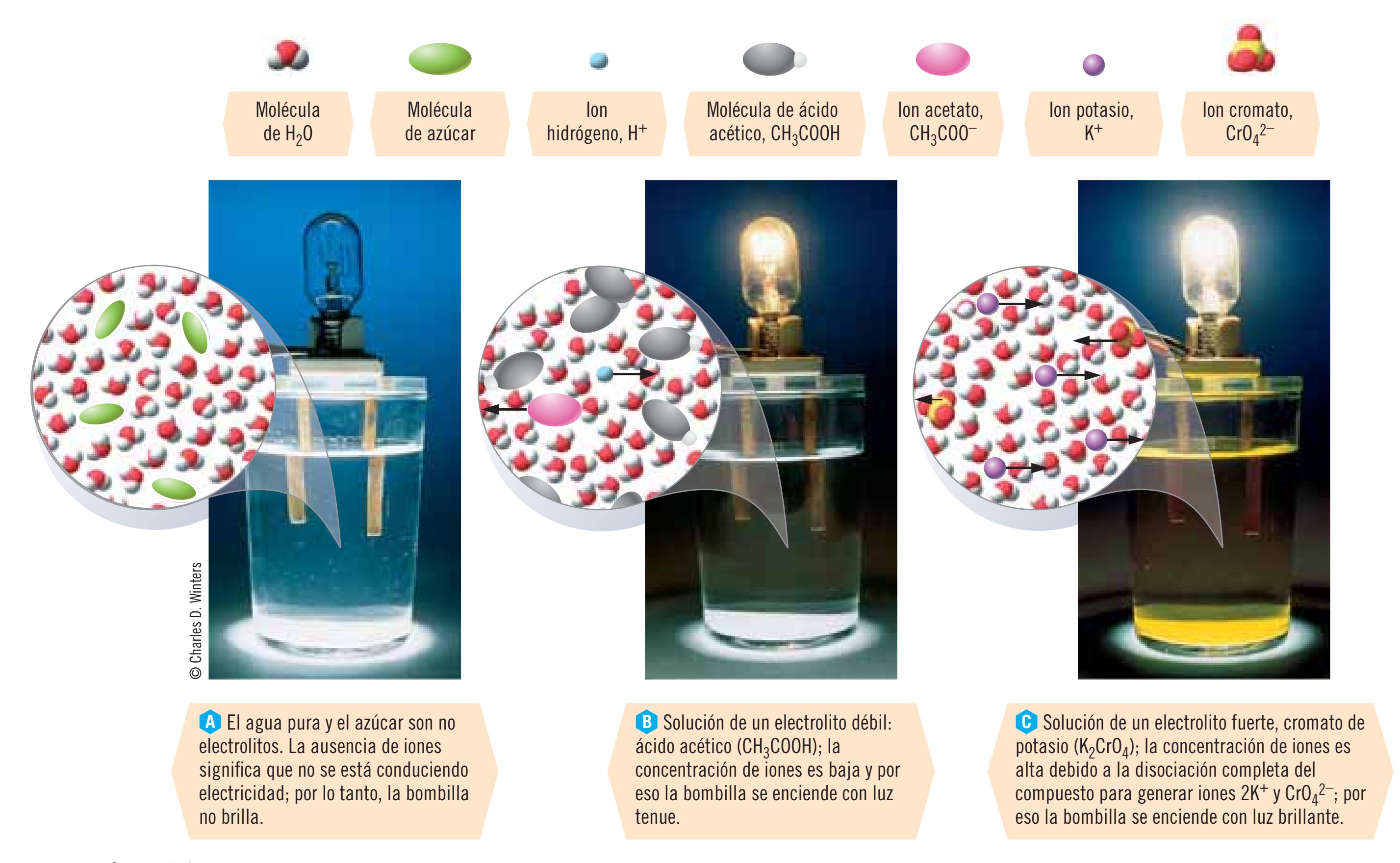
► Recuerde que todos los iones son partículas con carga y que el movimiento de partículas con carga conduce la electricidad.

Tres tipos importantes de solutos se consideran electrolitos fuertes: 1) ácidos fuertes, 2) bases fuertes y 3) casi todas las sales solubles. *Estos compuestos están completamente o casi completamente ionizados (o disociados) en soluciones acuosas diluidas.*

2 Ácidos fuertes y ácidos débiles

Por conveniencia, clasificamos los ácidos en dos tipos: ácidos fuertes y ácidos débiles. Los **ácidos fuertes** se ionizan (se separan en iones hidrógeno y aniones estables) por completo, o casi por completo, en solución acuosa diluida. En la tabla 6.1 aparecen siete ácidos fuertes y sus aniones. Le recomendamos que memorice esta lista de ácidos; con esto puede suponer que los demás ácidos que encuentre son débiles.

Debido a que los ácidos fuertes se ionizan por completo o casi por completo en solución acuosa diluida, sus soluciones contienen iones en forma predominante, en lugar de moléculas del ácido. Consideremos la ionización del ácido clorhídrico.



A El agua pura y el azúcar son no electrolitos. La ausencia de iones significa que no se está conduciendo electricidad; por lo tanto, la bombilla no brilla.

B Solución de un electrolito débil: ácido acético (CH_3COOH); la concentración de iones es baja y por eso la bombilla se enciende con luz tenue.

C Solución de un electrolito fuerte, cromato de potasio (K_2CrO_4); la concentración de iones es alta debido a la disociación completa del compuesto para generar iones $2K^+$ y CrO_4^{2-}; por eso la bombilla se enciende con luz brillante.

Figura 6.1 Experimento para demostrar la presencia de iones en solución. En un vaso de precipitados se introducen dos electrodos de cobre en un líquido; cuando en el líquido hay una concentración importante de iones, estos se mueven entre los electrodos para cerrar el circuito (que incluye a la bombilla de luz).

Tabla 6.1 Ácidos fuertes comunes y sus aniones

Ácidos fuertes comunes		Aniones de estos ácidos fuertes	
Fórmula	**Nombre**	**Fórmula**	**Nombre**
HCl	ácido clorhídrico	Cl^-	ion cloruro
HBr	ácido bromhídrico	Br^-	ion bromuro
HI	ácido yodhídrico	I^-	ion yoduro
HNO_3	ácido nítrico	NO_3^-	ion nitrato
$HClO_4$	ácido perclórico	ClO_4^-	ion perclorato
$HClO_3$	ácido clórico	ClO_3^-	ion clorato
H_2SO_4	ácido sulfúrico	$\{HSO_4^-$ SO_4^{2-}	ion ácido sulfato ion sulfato

▶ El ácido clórico no siempre se enlista con los ácidos fuertes comunes debido a que no se encuentra de manera común. Sin embargo, su anión es mucho más común, por lo que se han incluido tanto el ácido como su anión en esta tabla.

El cloruro de hidrógeno puro, HCl, es un compuesto molecular gaseoso a temperatura ambiente y presión atmosférica. Cuando se disuelve en agua, reacciona casi por completo para dar una solución que contiene iones hidrógeno y iones cloruro:

$$HCl(g) \xrightarrow{H_2O} H^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad \text{(hasta completar)}$$

Para todos los ácidos fuertes se pueden escribir ecuaciones semejantes.

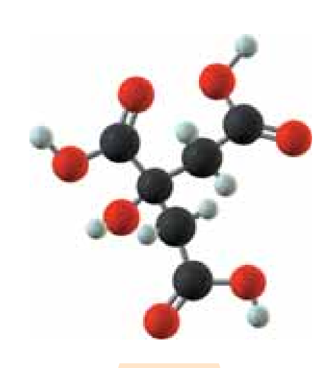
▶ El ácido acético es el ácido orgánico más conocido.

▶ Los nombres que aparecen en la tabla 6.2 corresponden a soluciones acuosas.

Los **ácidos débiles** se ionizan ligeramente (por lo general, menos del 5%) en solución acuosa diluida. En el apéndice F se da una lista de algunos ácidos débiles comunes; algunos de ellos y sus aniones aparecen en la tabla 6.2.

La ecuación de la ionización del ácido acético, CH_3COOH, en agua es típica de los ácidos débiles:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \qquad \text{(reversible)}$$



© Charles Steele

Las frutas cítricas contienen ácido cítrico, así que sus jugos son ácidos; esto se demuestra aquí por el color rojo del papel indicador. Los ácidos tienen sabor agrio.

Tabla 6.2 Algunos ácidos débiles comunes y sus aniones

Ácidos débiles comunes		Aniones de estos ácidos débiles	
Fórmula	**Nombre**	**Fórmula**	**Nombre**
HF*	ácido fluorhídrico	F^-	ion fluoruro
CH_3COOOH	ácido acético	CH_3OO^-	ion acetato
HCN	ácido cianhídrico	CN^-	ion cianuro
HNO_2 †	ácido nitroso	NO_2^-	ion nitrito
H_2CO_3 †	ácido carbónico	HCO_3^- CO_3^{2-}	ion carbonato ácido ion carbonato
H_2SO_3 †	ácido sulfuroso	HSO_3^- SO_3^{2-}	ion sulfito ácido ion sulfito
H_3PO_4	ácido fosfórico	$H_2PO_4^-$ HPO_4^{2-} PO_4^{3-}	ion dihidrógeno fosfato ion fosfato ácido ion fosfato
$(COOH)_2$	ácido oxálico	$H(COO)_2^-$ $(COO)_2^{2-}$	ion oxalato ácido ion oxalato

*El HF es un ácido débil, en tanto que el HCl, HBr y HI son ácidos fuertes.

†Las moléculas del ácido libres sólo existen en solución acuosa diluida, y no en otra condición; sin embargo, muchas sales de estos ácidos son compuestos estables comunes.

En general, la flecha doble $\rightleftharpoons$ significa que la reacción tiene lugar en *ambas* direcciones; la flecha más larga indica la dirección en la que la reacción es favorecida (en este caso los reactivos) Todos conocemos las soluciones de ácido acético. El vinagre contiene el 5% de ácido acético en masa. El hecho de que utilicemos aceite y vinagre como aderezo de ensaladas sugiere que el ácido acético es un ácido débil; no podríamos beber sin peligro una solución de cualquier ácido fuerte al 5%. Para ser específicos, el ácido acético está 0.5% ionizado (y 99.5% no ionizado) en la solución al 5%.

Muchos ácidos orgánicos forman parte de los sistemas vivos. Los ácidos orgánicos tienen el grupo carboxilo, $-COOH$. Casi todos los ácidos orgánicos comunes son débiles. Estos se ionizan muy poco por ruptura del enlace O—H para formar el grupo carboxilato, $-COO^-$, como se muestra para el ácido acético:

$$H_3C-C(=O)-O-H\,(ac) \rightleftharpoons H_3C-C(=O)-O^-\,(ac) + H^+(ac)$$

▶ Aprenderemos más sobre ácidos en el capítulo 10. Ahí mostraremos que es apropiado representar el $H^+(ac)$ como H_3O^+ para enfatizar su interacción con agua.

▶ Nuestro estómago tiene un recubrimiento que es mucho más resistente al ataque de los ácidos que nuestros otros tejidos.

▶ El grupo ácido carboxílico es $-COOH$

$$-C(=O)-O-H$$

Los ácidos orgánicos se estudian en el capítulo 23. Algunos ácidos orgánicos débiles de procedencia natural son el ácido tartárico (uvas), el ácido láctico (leche agria) y el ácido fórmico (hormigas). El ácido carbónico, H_2CO_3, y el ácido cianhídrico, HCN(ac), son dos ácidos comunes que tienen carbono, pero se consideran como ácidos *inorgánicos*, los cuales suelen recibir el nombre de **ácidos minerales** porque se obtienen casi siempre de fuentes no vivas.

▶ Otros ácidos orgánicos tienen otros grupos que ocupan la posición del grupo H_3C— en el ácido acético. La línea doble que une al C a un O representa un enlace doble, que es más fuerte que un enlace sencillo.

Ejemplo 6.1 Ácidos fuertes y débiles

De los siguientes ácidos comunes, ¿cuáles son fuertes y cuáles son débiles? *a*) H_3PO_4, HCl, H_2CO_3, HNO_3; *b*) $HClO_4$, H_2SO_4, HClO, HF.

Estrategia

Recordemos que los ácidos comunes de la tabla 6.1 son fuertes. Los demás ácidos *comunes* pueden considerarse débiles.

***a*)** El HCl y el HNO_3 son ácidos fuertes; el H_3PO_4 y el H_2CO_3 son ácidos débiles.

***b*)** El $HClO_4$ y el H_2SO_4 son ácidos fuertes; el HClO y el HF son ácidos débiles.

Ahora debe resolver los ejercicios 5 y 7.

▶ Los ácidos inorgánicos pueden ser fuertes o débiles.

© Charles D. Winters

Muchos alimentos y productos caseros comunes son ácidos (jugo de naranja, vinagre, bebidas gaseosas, frutos cítricos) o básicos (productos de limpieza, polvo para hornear).

3 Reacciones reversibles

Las reacciones que pueden ocurrir en ambas direcciones son **reacciones reversibles**. Utilizamos una flecha doble $\rightleftharpoons$ para indicar que la reacción es *reversible*. Mediante una flecha más larga, los químicos a menudo indican cualitativamente la dirección favorecida de una reacción reversible. Sin embargo, flechas de igual longitud no significan que haya cantidades iguales de reactivo y producto. La dirección favorecida y el grado de la reacción se describen de forma cuantitativa mediante la constante de equilibrio (consulte el capítulo 17). ¿Cuál es la diferencia fundamental entre las reacciones completas y las reversibles? Vimos que la ionización del HCl en agua es casi completa. Suponga que disolvemos sal de mesa, NaCl, en agua y luego le agregamos un poco de ácido nítrico diluido. En la solución resultante hay iones Na^+ y Cl^- (de la disociación del NaCl) y también iones H^+ y iones NO^- (de la ionización del HNO_3). Los iones H^+ y Cl^- casi *no* reaccionan en forma significativa para formar moléculas no ionizadas de HCl; éste sería el proceso inverso al de ionización de HCl.

$$H^+(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

▶ Los iones Na^+ y NO_3^- no se combinan porque el $NaNO_3$ es un compuesto iónico soluble.

En contraste, cuando una muestra de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, se disuelve en H_2O y se le añade ácido nítrico, la solución resultante al principio tiene iones Na^+, CH_3COO-, H^+ y NO_3^-. Pero en seguida, casi todos los iones H^+ y CH_3COO^- se combinan para formar moléculas no ionizadas de ácido acético: el proceso inverso de la ionización del ácido. Por lo tanto, la ionización del ácido acético, al igual que la de cualquier electrolito débil, es reversible.

$$H^+(ac) + CH_3COO^-(ac) \rightleftharpoons CH_3COOH(ac) \qquad \text{(reversible)}$$

▶ Las soluciones de bases poseen varias propiedades comunes debidas al ion OH^-. Éstas se describen en la sección 10.4.

4 Bases fuertes, bases insolubles y bases débiles

Casi todas las bases comunes son hidróxidos metálicos *iónicos*. Las **bases fuertes** son solubles en agua y están disociadas por completo en solución acuosa diluida. En la tabla 6.3 aparece una lista de bases fuertes comunes, las cuales son hidróxidos de los metales del grupo 1A y de los miembros más pesados del grupo 2A. La ecuación de disociación del hidróxido de sodio en agua es un ejemplo típico; para las demás bases fuertes pueden escribirse ecuaciones semejantes.

▶ Las bases fuertes son compuestos iónicos en estado sólido.

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac) \qquad \text{(hasta completar)}$$

▶ Las bases débiles son sustancias *moleculares* que se disuelven en agua para dar soluciones ligeramente básicas; también se les llama bases moleculares.

Otros metales forman hidróxidos iónicos, pero son tan poco solubles en agua que no pueden producir soluciones básicas fuertes. Éstas reciben el nombre de **bases insolubles**, o bases poco solubles. Son ejemplos típicos: $Cu(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Fe(OH)_2$ y $Fe(OH)_3$.

Las **bases débiles** comunes son sustancias moleculares solubles en agua, pero sólo forman bajas concentraciones de iones en solución. La base débil más común es el amoniaco: NH_3.

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad \text{(reversible)}$$

Los compuestos altamente relacionados que contienen nitrógeno, las *aminas*, como la metilamina, CH_3NH_2, y la anilina, $C_6H_5NH_2$, también son bases débiles. La nicotina (que se encuentra en el tabaco) y la cafeína (que se encuentra en el café, té y bebidas de cola) son aminas de procedencia natural.

Amoniaco, NH_3

Ejemplo 6.2 Clasificación de bases

De la lista siguiente, seleccione *i*) las bases fuertes, *ii*) las bases insolubles y *iii*) las bases débiles. *a*) NaOH, $Cu(OH)_2$, $Pb(OH)_2$, $Ba(OH)_2$; *b*) $Fe(OH)_3$, KOH, $Mg(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, NH_3.

Estrategia

i) Vemos en la tabla 6.3 las *bases fuertes comunes*. *ii*) Suponemos que los hidróxidos metálicos comunes son *bases insolubles*. *iii*) El amoniaco y compuestos nitrogenados afines, las aminas, son las *bases débiles* comunes.

Respuesta

a) *i*) Las bases fuertes son NaOH y $Ba(OH)_2$, de modo que
ii) las bases insolubles son $Cu(OH)_2$ y $Pb(OH)_2$.
b) *i*) Las bases fuertes son KOH y $Sr(OH)_2$, de modo que
ii) las bases insolubles son $Fe(OH)_3$ y $Mg(OH)_2$ y
iii) la base débil es NH_3.

Ahora debe resolver los ejercicios 8 y 10.

Tabla 6.3 Bases fuertes comunes

Grupo 1A		Grupo 2A	
LiOH	hidróxido de litio		
NaOH	hidróxido de sodio		
KOH	hidróxido de potasio	$Ca(OH)_2$	hidróxido de calcio
RbOH	hidróxido de rubidio	$Sr(OH)_2$	hidróxido de estroncio
CsOH	hidróxido de cesio	$Ba(OH)_2$	hidróxido de bario

5 Reglas de solubilidad de compuestos en solución acuosa

La solubilidad es un fenómeno complejo y no es posible hacer un resumen completo de todas nuestras observaciones. El siguiente resumen breve para solutos en soluciones acuosas será de mucha utilidad. Estas generalizaciones suelen recibir el nombre de *reglas de solubilidad*. Los compuestos cuya solubilidad en agua no supera 0.02 mol/L suelen clasificarse como compuestos insolubles, en tanto que los que superan este valor de solubilidad se clasifican como compuestos solubles. Ninguna sustancia gaseosa o sólida es infinitamente soluble en agua. Consulte las tablas 2.2, 6.1 y 6.2, donde aparecen algunos iones comunes, y la tabla 6.6, donde se proporciona una lista más completa.

▶ No existe una clara línea divisoria entre compuestos "solubles" e "insolubles". Los compuestos cuya solubilidad ronda entre la división arbitraria se clasifican como compuestos "moderadamente solubles".

1. Los ácidos inorgánicos comunes son solubles en agua, y los ácidos orgánicos de masa molecular baja también son solubles.
2. Todos los compuestos comunes de los iones metálicos del grupo 1A (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) y del ion amonio, NH_4^+, son solubles en agua.
3. Los nitratos comunes, NO_3^-; acetatos, CH_3COO^-; cloratos, ClO_3^-, y percloratos ClO_4^-, son solubles en agua.
4. *a*) Los cloruros comunes, Cl^-, son solubles en agua, con excepción del AgCl, Hg_2Cl_2 y $PbCl_2$.
   b) Los bromuros, Br^-, y yoduros, I^-, comunes tienen casi la misma solubilidad que los cloruros, pero hay excepciones. Conforme aumenta el tamaño de estos iones haluro (Cl^-, Br^-, I^-), disminuye la solubilidad de sus compuestos poco solubles.
   c) Los fluoruros comunes, F^-, son solubles en agua, excepto el MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2 y PbF_2.
5. Los sulfatos comunes, SO_4^{2-}, son solubles en agua, excepto $PbSO_4$, $BaSO_4$ y $HgSO_4$, y son moderadamente solubles $CaSO_4$, $SrSO_4$ y Ag_2SO_4.
6. Los hidróxidos metálicos comunes, OH^-, son *insolubles* en agua, excepto los de los metales del grupo 1A y los miembros pesados de los metales del grupo 2A, comenzando con el $Ca(OH)_2$.
7. Los carbonatos (CO_3^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}) y arsenatos (AsO_4^{3-}) comunes son *insolubles* en agua, excepto los de los metales del grupo 1A y NH_4^+. El $MgCO_3$ es moderadamente soluble.
8. Los sulfuros comunes, S^{2-}, son *insolubles* en agua, excepto los de los metales de los grupos 1A y 2A y del ion amonio.

En la tabla 6.4 se resume mucha de la información de las reglas de solubilidad.

© Bob Kirst/Corbis

Los Acantilados Blancos de Dover, Inglaterra, están compuestos principalmente de carbonato de calcio ($CaCO_3$).

Tabla 6.4 Reglas de solubilidad en agua de compuestos iónicos comunes

Generalmente solubles	Excepciones
compuestos de Na^+, K^+, NH_4^+	No hay excepciones comunes
fluoruros (F^-)	Insolubles: MgF_2, CaF_2, SrF_2, BaF_2 y PbF_2
cloruros (Cl^-)	Insolubles: $AgCl$, Hg_2Cl_2 Soluble en agua caliente: $PbCl_2$
bromuros (Br^-)	Insolubles: $AgBr$, Hg_2Br_2 y $PbBr_2$ Moderadamente soluble: $HgBr_2$
yoduros (I^-)	Insolubles: muchos yoduros de metales pesados
sulfatos (SO_42^-)	Insolubles: $BaSO_4$, $PbSO_4$, $HgSO_4$ Moderadamente solubles: $CaSO_4$, $SrSO_4$, Ag_2SO_4
nitratos (NO_3^-), nitritos (NO_2^-)	Moderadamente soluble: $AgNO_2$
cloratos (ClO^-), percloratos (ClO_4^-)	No hay excepciones comunes
acetatos (CH_3COO^-)	Moderadamente solubles: $AgCH_3COO$
Generalmente insolubles	**Excepciones**
sulfuros (S^{2-})	Solubles†: los de NH_4^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}
óxidos (O^{2-}), hidróxidos (OH^-)	Solubles: Li_2O*, $LiOH$, Na_2O*, $NaOH$, K_2O*, KOH, BaO*, $Ba(OH)_2$ Moderadamente solubles: CaO*, $Ca(OH)_2$, SrO*, $Sr(OH)_2$
carbonatos ($CO_3^{\ 2-}$), fosfatos (PO_4^{3-}), arsenatos (AsO_4^{3-})	Solubles: los de NH_4^+, Na^+, K^+

*Se disuelve con desprendimiento de calor y formación de hidróxidos.

†Se disuelve con formación de HS^- y H_2S.

Ejemplo 6.3 Solubilidad de algunas sales iónicas comunes

De los compuestos siguientes, seleccione *a*) los que probablemente sean solubles en agua y *b*) los que probablemente sean insolubles: $NaBr$, $Cu(OH)_2$, $PbCl_2$, AgI, Fe_2O_3, $Mg(NO_3)_2$, $(NH_4)_2SO_4$.

Estrategia

Según las reglas de la tabla 6.4, todas las sales de NH_4^+, Na^+ y K^+ son solubles; por lo tanto, predecimos que el $NaBr$ y el $(NH_4)_2SO_4$ serán solubles. En forma semejante, las sales de NO_3^- son solubles y, por consiguiente, el $Mg(NO_3)_2$ también lo será. Los demás compuestos de este ejemplo deben ser insolubles.

Respuesta

a) Los compuestos solubles son $NaBr$, $(NH_4)_2SO_4$ y $Mg(NO_3)_2$.

b) Los compuestos insolubles son $Cu(OH)_2$, $PbCl_2$ AgI y Fe_2O_3.

Ahora debe resolver los ejercicios 14 y 16.

Sugerencia para resolver problemas Reglas de solubilidad y carga de los iones

Para poder entender las reglas de solubilidad de los compuestos iónicos, considere la magnitud de las cargas del catión y del anión. Cuanto más grande sea la carga, tanto mayor será la atracción entre el catión y el anión, y menos soluble será la sal. Por ejemplo, casi todas las sales que se componen de cationes 1+ y aniones 1− son solubles (las sales de Ag^+ son una excepción notable). Casi todas las sales de pares de iones 2+/2− y 3+/3− son insolubles (o muy poco solubles).

La situación es un poco más complicada en combinaciones con cargas mixtas, pero siempre podrá hacer una estimación de la fuerza de atracción iónica entre el anión y el catión multiplicando los valores absolutos de sus cargas. Los números grandes indican fuerzas de atracción fuertes y sugieren baja solubilidad.

Por ejemplo, el Na_3PO_4 tiene un catión con carga 1+ y un anión con carga 3− que da una fuerza de atracción iónica de 3 (utilice sólo *un* Na^+ en la multiplicación, no las tres que se necesitan para balancear la carga del anión). El $CaSO_4$ (combinación 2+/2−) posee una fuerza de atracción iónica de 4, en tanto que el $Ca_3(PO_4)_2$ (combinación 2+/3−) tiene una fuerza de atracción relativa de 6. La solubilidad de estos compuestos (del más al menos soluble) es: $Na_3PO_4 > CaSO_4 > Ca_3(PO_4)_2$.

El tamaño de los iones también es otro factor. Los iones pequeños podrán estar más cerca unos de otros, con lo cual se incrementa la fuerza de atracción iónica. Ésta es la razón por la que los aniones grandes de carga negativa casi siempre generan sales solubles (p. ej., NO_3- y ClO_4-). Estos aspectos sobre la carga y tamaño de los iones se basan en la ley de Coulomb (capítulo 13).

Se preguntará sobre la tendencia para el AgCl, AgBr y AgI, donde la solubilidad disminuye a pesar de que aumenta el tamaño de los aniones. Los compuestos de metales de transición suelen incluir enlaces coordinados (consulte la sección 10.10 y el capítulo 25), los cuales son una forma más débil de enlace covalente, entre un catión y un anión. El enlace coordinado generalmente se incrementa con la fuerza del donador: $I^- > Br^- > Cl^-$.

NALICE

Esta sugerencia para resolver problemas se basa en el concepto fundamental de atracción de cargas opuestas. Las cargas más altas y más concentradas tienen fuerzas de atracción más intensas que pueden resistir el proceso de solución que separa los iones. Más aún: los cationes de metales de transición y de metaloides más pesados forman enlaces más fuertes que la mayoría de los aniones. Puede utilizar estos conceptos para explicar la mayoría de las tendencias en solubilidad.

Hemos señalado la diferencia entre electrolitos fuertes y electrolitos débiles y compuestos solubles y compuestos insolubles. Ahora describiremos las reacciones químicas en solución acuosa.

6.2 Reacciones en solución acuosa

Infinidad de reacciones químicas importantes tienen lugar en solución acuosa, y en este capítulo aprenderá a describir dichas reacciones en medio acuoso y a predecir los productos de muchas reacciones.

Primero, veamos cómo escribir ecuaciones químicas que describan reacciones químicas en solución acuosa; utilizaremos tres tipos de ecuaciones químicas. En la tabla 6.5 se muestra el tipo de información acerca de cada sustancia que usaremos para escribir ecuaciones de reacciones en solución acuosa. Se incluyen algunos ejemplos típicos; para ello consulte la tabla 6.5 tanto como lo necesite para estudiar las secciones siguientes.

Tabla 6.5 Enlace, solubilidad, características electrolíticas y forma predominante de solutos en contacto con el agua

	Ácidos		Bases			Sales	
	Ácidos fuertes	*Ácidos débiles*	*Bases fuertes*	*Bases insolubles*	*Bases débiles*	*Sales solubles*	*Sales insolubles*
Ejemplos	HCl HNO_3	CH_3COOH HF	NaOH $Ca(OH)_2$	$Mg(OH)_2$ $Al(OH)_3$	NH_3 CH_3NH_2	KCl, $NaNO_3$, NH_4Br	$BaSO_4$, AgCl, $Ca_3(PO_4)_2$
Compuesto puro, ¿iónico o molecular?	Molecular	Molecular	Iónico	Iónico	Molecular	Iónico	Iónico
¿Soluble o insoluble en agua?	Soluble*	Soluble*	Soluble	Insoluble	Soluble†	Soluble	Insoluble
≈ ¿100% ionizado o disociado en solución acuosa diluida?	Sí	No	Sí	Nota al pie de tabla‡	No	Sí§	Nota al pie de tabla‡
Escrito en la ecuación iónica como	Iones separados	Moléculas	Iones separados	Fórmula completa	Moléculas	Iones separados	Fórmula completa

*Casi todos los ácidos inorgánicos y los ácidos orgánicos (—COOH) de masa molecular baja son solubles en agua.

†Las aminas de masa molecular baja son solubles en agua.

‡En las soluciones acuosas saturadas, las *muy bajas concentraciones* de hidróxidos metálicos "insolubles" y las sales insolubles están casi completamente disociadas.

§Existen pocas excepciones. Sólo muy pocas sales solubles son compuestos moleculares (y no iónicos).

© Charles Steele

A Alambre de cobre y una solución de nitrato de plata

B El alambre de cobre se sumergió en la solución y un poco de polvo fino de plata se depositó sobre el alambre. La solución es azul porque contiene nitrato de cobre (II) (cúprico).

Figura 6.2 Reacción de Cu(s) y Ag^{+}(ac).

▶ Como aún no estudiamos las tendencias periódicas de las propiedades de los metales de transición, hubiera sido difícil que predijera que el Cu es más activo que la Ag. El hecho de que esta reacción tenga lugar (véase la figura 6.2) demuestra que así es.

▶ Los iones que aparecen en solución en ambos miembros de la ecuación iónica total reciben el nombre de **iones espectadores**; estos no experimentan cambios en la reacción química.

▶ Los corchetes no se usan en ecuaciones iónicas netas.

▶ Ésta es la razón por la que es importante saber cómo y cuándo escribir ecuaciones iónicas netas a partir de ecuaciones de unidades formulares.

ANALICE

Las únicas sustancias comunes que deben escribirse como iones en ecuaciones iónicas son 1) ácidos fuertes, 2) bases fuertes y 3) sales iónicas solubles. Debe recordar también los iones poliatómicos comunes, sus cargas y el hecho de que sean unidades que no se disocian de manera típica (p. ej., PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}).

1. En las ecuaciones de unidades formulares se muestran las fórmulas completas de todos los compuestos. Cuando se agrega cobre metálico a una solución (incolora) de nitrato de plata, el metal más activo —cobre— desplaza a los iones plata de la solución. La solución resultante contiene nitrato de cobre(II) de color azul y se forma un sólido muy fino de plata metálica (figura 6.2).

$$2AgNO_3(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu(NO_3)_2(ac)$$

   Tanto el nitrato de plata como el nitrato de cobre(II) (cúprico) son compuestos iónicos solubles (según las reglas de solubilidad de la tabla 6.4, sección 6.1, parte 5).

2. En las ecuaciones iónicas totales, las fórmulas se escriben para mostrar la forma (predominante) en que existe cada sustancia cuando está en solución acuosa. En ocasiones utilizamos corchetes en ecuaciones iónicas totales para mostrar los iones que tienen una fuente común o que permanecen en solución luego de que termina la reacción. La ecuación iónica total para esta reacción es

$$2[Ag^{+}(ac) + NO_3^{-}(ac)] + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + [Cu^{2+}(ac) + 2NO_3^{-}(ac)]$$

   Si examinamos la ecuación iónica total, vemos que los iones nitrato, NO_3^{-}, no participan en la reacción. Debido a que no cambian, se les da el nombre de iones "espectadores".

3. En las **ecuaciones iónicas netas**, sólo se escriben las especies que reaccionan; la ecuación iónica neta resulta de eliminar los iones espectadores y los corchetes de la ecuación iónica total.

$$2Ag^{+}(ac) + Cu(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cu^{2+}(ac)$$

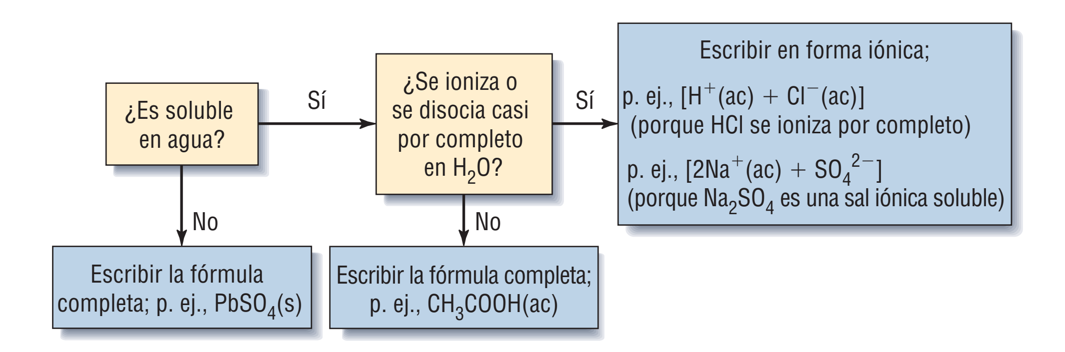
La ecuación iónica neta nos permite destacar la *esencia* de una reacción química en solución acuosa. Por otra parte, si estamos efectuando cálculos estequiométricos, es común que tratemos con masas formulares y, por lo tanto, con fórmulas *completas* de todas las especies; en tales casos, las ecuaciones de unidades formulares resultan más útiles y las ecuaciones iónicas totales son el puente entre las dos.

Sugerencia para resolver problemas Escritura de ecuaciones iónicas

El diagrama de bloques siguiente lo ayudará a decidir qué unidades formulares de una ecuación iónica total tienen que escribirse como iones separados y cuáles como unidades formulares sin cambio. Debe responder dos preguntas sobre la sustancia para determinar si debe escribirse en forma iónica o como unidad formular de las ecuaciones iónicas total o neta.

1. ¿Se disuelve en agua? Si no, escriba la fórmula completa.
2. *a*) Si se disuelve, ¿se ioniza (un ácido fuerte)?
   b) Si se disuelve, ¿se disocia (una base fuerte o sal soluble)?

Si la respuesta es sí a *cualquiera* de las opciones de la segunda pregunta, la sustancia es un electrolito fuerte soluble y su fórmula se escribe en forma iónica.



Recuerde los ácidos fuertes (tabla 6.1) y las bases fuertes (tabla 6.3). Estos ácidos y bases están casi o por completo ionizados o disociados en solución acuosa diluida. Otros ácidos y bases comunes son insolubles o están poco ionizados o disociados en solución acuosa. Por otra parte, las reglas de solubilidad (tabla 6.4, y sección 6.1, parte 5) le permiten determinar qué sales son solubles en agua. Casi todas las sales solubles en agua también son electrolitos fuertes. Las excepciones como el acetato de plomo, $Pb(CH_3COO)_2$, que es soluble, pero no se ioniza en forma apreciable, se harán notar en el momento en que las encontremos.

Nomenclatura de compuestos inorgánicos

El comité de nomenclatura de química inorgánica de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC) establece las reglas de nomenclatura de compuestos inorgánicos. El nombre y fórmula de algunos compuestos orgánicos aparecen en la tabla 2.1 y en el capítulo 23 se darán más reglas sistemáticas para la nomenclatura.

▶ Se conocen millones de compuestos, de modo que es importante poder asociar nombres y fórmulas de manera sistemática.

6.3 Nomenclatura de compuestos binarios

Un **compuesto binario** consta de dos elementos y puede ser iónico o molecular. La regla es mencionar primero al elemento más electronegativo y después al elemento menos electronegativo precedido de la preposición "de". El elemento más electronegativo tendrá un estado de oxidación negativo y se nombra añadiendo el sufijo "−uro" a la raíz *inequívoca* del nombre del elemento. A continuación se da la raíz del nombre de los no metales.

3A		4A		5A		6A		7A	
								H	hidr
B	bor	C	carb	N	nitr	O	ox	F	fluor
		Si	silic	P	fosf	S	sulf	Cl	clor
				As	arsen	Se	selen	Br	brom
				Sb	antimon	Te	telur	I	yod

▶ La raíz para cada elemento se deriva de su nombre.

Los **compuestos iónicos binarios** tienen cationes metálicos y aniones no metálicos. Primero se menciona el anión y en seguida el catión.

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
KBr	bromuro de potasio	Rb_2S	sulfuro de rubidio
$CaCl_2$	cloruro de calcio	Ba_3N_2	nitruro de bario
NaH	hidruro de sodio	SrO	óxido de estroncio

▶ Observe que se escribe la preposición "de" entre el nombre del anión y el nombre del catión.

El método precedente únicamente sirve para dar nombre a los compuestos binarios iónicos que contienen metales que *sólo tienen un número de oxidación* diferente de cero (sección 6.3). La mayor parte de los metales de transición y metales de los grupos 3A (excepto el Al), 4A y 5A tienen más de un estado de oxidación. Estos elementos pueden formar dos o más compuestos binarios con el mismo no metal.

▶ Los números romanos *no* son necesarios cuando los metales exhiben un solo número de oxidación en sus compuestos.

Para distinguirlos, el número de oxidación (Nox) del metal se indica después del nombre con un número romano entre paréntesis. Este método puede aplicarse a cualquier compuesto binario de un metal y un no metal.

▶ Advierta que no se usan prefijos para indicar el número de iones de la fórmula.

Fórmula	Nox del metal	Nombre	Fórmula	Nox del metal	Nombre
Cu_2O	+1	óxido de cobre(I)	$FeBr_2$	+2	bromuro de hierro(II)
CuF_2	+2	fluoruro de cobre(II)	$Fe(NO_3)_2$	+3	cloruro de hierro(III)
FeS	+2	sulfuro de hierro(II)	Hg_2Cl_2	+1	cloruro de mercurio(I)
Fe_2O_3	+3	óxido de hierro(III)	$HgCl_2$	+2	cloruro de mercurio(II)

La ventaja del sistema IUPAC es que si conoce la fórmula, puede escribir el nombre exacto sin ambigüedades. Si a usted le dan el nombre, puede escribir de inmediato la fórmula. En un método antiguo que no recomienda la IUPAC, pero de uso más universal, se emplean los sufijos "-oso" e "-ico" para indicar el número de oxidación bajo y alto, respectivamente. Con este sistema sólo se pueden diferenciar dos números de oxidación de un metal. Por lo tanto, no es tan útil como el sistema de números romanos y se utilizará en raras ocasiones a lo largo del libro.

▶ Conocer el sistema antiguo sigue siendo necesario. Éste se utiliza bastante en muchos campos de la ciencia, ingeniería, industria y medicina. El nombre antiguo de los cationes de uso común es:

Catión	Nombre IUPAC	Nombre antiguo
Fe^{2+}	hierro(II)	ferroso
Fe^{3+}	hierro(III)	férrico
Cu^{+}	cobre(I)	cuproso
Cu^{2+}	cobre(II)	cúprico
Hg_2^{2+}	mercurio(I)	mercurioso
Hg^{2+}	mercurio(II)	mercúrico

Su profesor puede pedirle que memorice esta pequeña lista y otros nombres más.

Fórmula	Nox del metal	Nombre	Fórmula	Nox del metal	Nombre
CuCl	+1	cloruro cuproso	$FeSO_4$	+2	sulfato ferroso
$CuCl_2$	+2	cloruro cúprico	$Fe(NO_3)_3$	+3	nitrato férrico
FeO	+2	óxido ferroso	Hg_2Cl_2	+1	cloruro mercurioso
$FeBr_3$	+3	bromuro férrico	$HgCl_2$	+2	cloruro mercúrico

En la tabla 6.6 aparecen algunos cationes y aniones comunes. Con ellos podrá dar nombre a muchos de los compuestos iónicos que encuentre.

En casi todos los **compuestos moleculares binarios** participan dos *no metales* enlazados, como el PCl_3. Aunque muchos no metales puedan exhibir estados de oxidación diferentes, su número de oxidación *no* se indica con números romanos o sufijos. En su lugar, la proporción elemental de compuestos binarios covalentes se indica mediante un sistema de *prefijos* para ambos elementos. Los prefijos griegos y latinos de uno a diez son: *mono-*, *di-*, *tri-*, *tetra-*, *penta-*, *hexa- hepta-*, *octa-*, *nona-* y *deca-*. El prefijo "mono-" se omite para ambos elementos, salvo en el nombre del CO: monóxido de carbono. Utilizamos el mínimo de prefijos necesario para dar nombre a un compuesto de forma unívoca; la "a" final de un prefijo se omite cuando la raíz del nombre de un no metal comienza con la letra "o"; escribimos "heptóxido", no "heptaóxido".

▶ Si aún no lo ha hecho, estos prefijos comunes debe memorizarlos.

Número	Prefijo
2	di-
3	tri-
4	tetra-
5	penta-
6	hexa-
7	hepta-
8	octa-
9	nona-
10	deca-

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
SO_2	dióxido de azufre	Cl_2O_7	heptóxido de dicloro
SO_3	trióxido de azufre	CS_2	disulfuro de carbono
N_2O_4	tetróxido de dinitrógeno	SF_4	tetrafluoruro de azufre
As_4O_6	hexóxido de tetrarsénico	SF_6	hexafluoruro de azufre

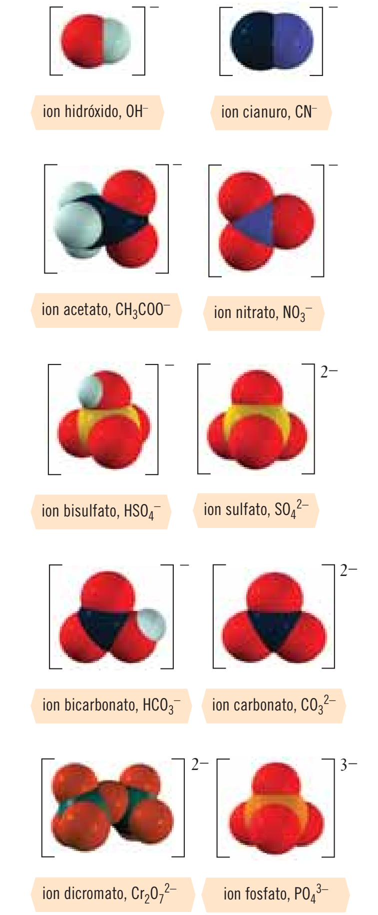
Los **ácidos binarios** son compuestos en los que el H está enlazado a un elemento del grupo 6A diferente del oxígeno o a un elemento del grupo 7A; estos actúan como ácidos cuando se disuelven en agua. *A los compuestos puros se les da nombre como compuestos binarios típicos*. Sus soluciones acuosas reciben su nombre mencionando primero la palabra "ácido" seguida de la raíz del nombre del no metal con el que está combinado el hidrógeno y agregando a esta raíz el sufijo "hídrico". La raíz del nombre del azufre en este caso es "sulf-", en lugar de "azuf-".

Fórmula	Nombre de compuesto	Nombre en solución acuosa
HCl	cloruro de hidrógeno	ácido clorhídrico, HCl(ac)
HF	fluoruro de hidrógeno	ácido fluorhídrico, HF(ac)
H_2S	sulfuro de hidrógeno	ácido sulfhídrico, H_2S(ac)
HCN	cianuro de hidrógeno	ácido cianhídrico, HCN(ac)

En capítulos posteriores aprenderá reglas sistemáticas adicionales para dar nombre a compuestos más complejos.

Tabla 6.6 Fórmula y nombre de algunos iones comunes

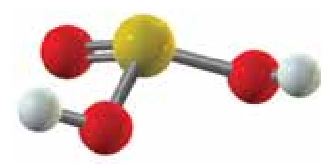
Cationes comunes		Aniones comunes	
Fórmula	**Nombre**	**Fórmula**	**Nombre**
Li^+	ion litio	F^-	ion fluoruro
Na^+	ion sodio	Cl^-	ion cloruro
K^+	ion potasio	Br^-	ion bromuro
NH_4^+	ion amonio	I^-	ion yoduro
Ag^+	ion plata	OH^-	ion hidróxido
Mg^{2+}	ion magnesio	CN^-	ion cianuro
Ca^{2+}	ion calcio	CIO^-	ion hipoclorito
Ba^{2+}	ion bario	CIO_2^-	ion clorito
Cd^{2+}	ion cadmio	CIO_3^-	ion clorato
Zn^{2+}	ion zinc	CIO_4^-	ion perclorato
Cu^{2+}	ion cobre(II) o ion cúprico	CH_3COO^-	ion acetato
Hg_2^{2+}	ion mercurio(I) o ion mercurioso	MnO_4	ion permanganato
Hg^{2+}	ion mercurio(II) o ion mercúrico	NO_2^-	ion nitrito
Mn^{2+}	ion manganeso(II) o ion manganoso	NO_3^-	ion nitrato
Co^{2+}	ion cobalto(II) o ion cobaltoso	SCN^-	ion tiocianato
Ni^{2+}	ion níquel(II) o ion niqueloso	O^{2-}	ion óxido
Pb^{2+}	ion plomo(II) o ion plumboso	S^{2-}	ion sulfuro
Sn^{2+}	ion estaño(II) o ion estannoso	HSO_3^-	ion ácido sulfito o ion bisulfito
Fe^{2+}	ion hierro(II) o ion ferroso	SO_3^{2-}	ion sulfito
Fe^{3+}	ion hierro(III) o ion férricoion	HSO_4^-	ácido sulfato o ion bisulfato
Al^{3+}	ion aluminio	SO_4^{2-}	ion sulfato
Cr^{3+}	ion cromo(III)o ion crómico	HCO_3^-	ion carbonato ácido o bicarbonato
		CO_3^{2-}	ion carbonato
		CrO_4^{2-}	ion cromato
		$Cr_2O_7^{2-}$	ion dicromato
		PO_4^{3-}	ion fosfato
		AsO_4^{3-}	ion arsenato



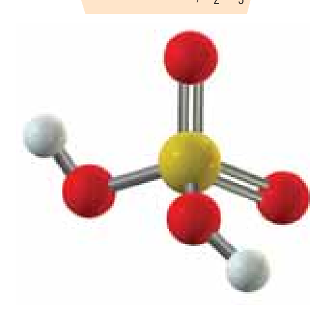
6.4 Nomenclatura de ácidos ternarios y sus sales

Un **compuesto ternario** se compone de tres elementos. Los **ácidos ternarios (oxoácidos)** están compuestos por hidrógeno, oxígeno y, de ordinario, un no metal. Los no metales que tienen varios estados de oxidación forman más de un ácido ternario. Los ácidos ternarios difieren según el número de átomos de oxígeno que contienen. Los sufijos "-oso" e "-ico" después de la raíz del nombre del elemento central indican estados de oxidación menor y mayor, respectivamente. Un ácido ternario común de cada no metal (algunas veces en forma arbitraria) se designa como el ácido "-ico"; esto es, su nombre lleva el sufijo "-ico" después de la raíz del nombre del elemento.

▶ El oxoácido cuyo átomo central tiene el estado de oxidación máximo suele tener más átomos de oxígeno. Los oxoácidos cuyos elementos centrales tienen estados de oxidación más bajos suelen tener menos átomos de oxígeno.



Ácido sulfuroso, H_2SO_3



Ácido sulfúrico, H_2SO_4

▶ Advierta que la relación nitrógeno/oxígeno 1:1 en el $H_2N_2O_2$ es la misma que en el HNO hipotético.

En la tabla 6.7 se muestran los ácidos ternarios "-ico" más comunes. Es importante memorizar el nombre y fórmula de estos ácidos porque los demás ácidos ternarios y sus sales se derivan de ellos. No existen ácidos ternarios comunes del tipo "-ico" de los no metales omitidos.

Los ácidos con *un átomo de oxígeno menos* por átomo central reciben su nombre de la misma manera, sólo que el sufijo "-ico" cambia a "-oso". El número de oxidación del elemento central del ácido "-oso" es dos unidades *menor* que el del ácido "-ico".

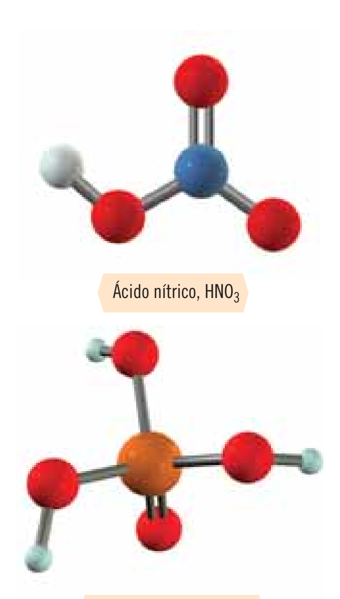
Fórmula	Nox	Nombre	Fórmula	Nox	Nombre
H_2SO_3	+4	ácido sulfur*oso*	H_2SO_4	+6	ácido sulfúr*ico*
HNO_2	+3	ácido nitr*oso*	HNO_3	+5	ácido nítr*ico*
H_2SeO_3	+4	ácido selen*oso*	H_2SeO_4	+6	ácido selén*ico*
$HBrO_2$	+3	ácido brom*oso*	$HBrO_3$	+5	ácido bróm*ico*

A los ácidos ternarios con un átomo de O menos que los ácidos "-oso" (dos átomos de O menos que los ácidos -"ico") se les da nombre usando el prefijo "hipo-" y el sufijo "-oso". En estos ácidos el estado de oxidación del no metal central es *dos unidades menor* que el correspondiente al no metal de los ácidos "-oso".

Fórmula	Nox	Nombre
HClO	+1	ácido *hipo*clor*oso*
H_3PO_2	+1	ácido *hipo*fosfor*oso*
HIO	+1	ácido *hipo*yod*oso*
$H_2N_2O_2$	+1	ácido *hipo*nitr*oso*

Los ácidos que tienen *un átomo de oxígeno más* por átomo no metálico central que el ácido normal "-ico" reciben el nombre de ácidos "*per*raíz*ico*".

Fórmula	Nox	Nombre
$HClO_4$	+7	ácido *per*clór*ico*
$HBrO_4$	+7	ácido *per*bróm*ico*
HIO_4	+7	ácido *per*iód*ico*



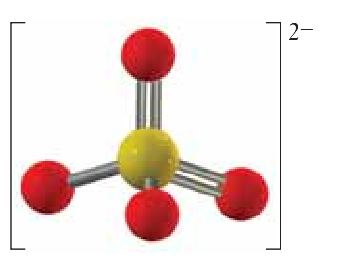
Ácido nítrico, HNO_3

Ácido fosfórico, H_3PO_4

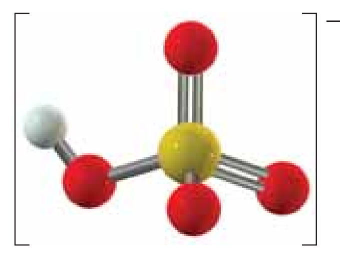
Tabla 6.7 Fórmula de algunos ácidos "-ico"

Grupo periódico del elemento central				
3A	4A	5A	6A	7A
+3 H_3BO_3 ácido bórico	+4 H_2CO_3 ácido carbónico	+5 HNO_3 ácido nítrico		
	+4 H_4SiO_4 ácido silícico	+5 H_3PO_4 ácido fosfórico	+6 H_2SO_4 ácido sulfúrico	+5 $HClO_3$ ácido clórico
		+5 H_3AsO_4 ácido arsénico	+6 H_2SeO_4 ácido selénico	+5 $HBrO_3$ ácido brómico
			+6 H_6TeO_6 ácido telúrico	+5 HIO_3 ácido yódico

Advierta que el estado de oxidación del átomo central es igual al número de su grupo periódico, excepto en los halógenos.



SO_4^{2-}, anión sulfato



HSO_4^-, anión sulfato ácido

Los oxoácidos del cloro son:

Fórmula	Nox	Nombre
$HClO$	+1	ácido *hipo*clor*oso*
$HClO_2$	+3	ácido clor*oso*
$HClO_3$	+5	ácido clór*ico*
$HClO_4$	+7	ácido *per*clór*ico*

Las sales ternarias son compuestos que resultan de la sustitución del hidrógeno de un ácido ternario por otro ion; por lo común se componen de cationes metálicos o el ion amonio. Al igual que en los compuestos binarios, primero se menciona el nombre del catión. El nombre del anión se deriva del nombre del ácido ternario del que proviene.

El anión que proviene de un ácido ternario "-ico" se nombra cambiando el sufijo "-ico" por "-ato". El nombre del anión que se deriva de un ácido "-oso" se forma cambiando el sufijo "-oso" por "-ito". Los prefijos "hipo-" y "per-" se conservan igual. La palabra ácido también desaparece. Después de nombrar el anión se procede a nombrar el catión precedido de la preposición "de".

Fórmula	Nombre
$(NH_4)_2SO_4$	sulfato de amonio (SO_4^{2-}, del ácido sulfúrico H_2SO_4)
KNO_3	nitrato de potasio (NO_3^-, del ácido nítrico HNO_3)
$Ca(NO_2)_2$	nitrito de calcio (NO_2^-, del ácido nitroso HNO_2)
$LiClO_4$	perclorato de litio (ClO_4^-, del ácido perclórico $HClO_4$)
$FePO_4$	fosfato de hierro(III) (PO_4^{3-}, del ácido fosfórico H_3PO_4)
$NaClO$	hipoclorito de sodio (ClO^-, del ácido hipocloroso $HClO$)

Las sales ácidas tienen aniones que provienen de los ácidos polipróticos ternarios en los cuales se conservan uno o más hidrógenos ácidos. Estas sales se nombran igual que las sales ternarias neutras, sólo que se inserta la palabra "ácido" o "diácido" después del nombre del catión para señalar el número de átomos de hidrógeno con carácter ácido.

Fórmula	Nombre	Fórmula	Nombre
$NaHSO_4$	sulfato ácido de sodio	KH_2PO_4	fosfato diácido de potasio
$NaHSO_3$	sulfito de sodio	K_2HPO_4	fosfato ácido de potasio
		$NaHCO_3$	carbonato ácido de sodio

Un método de nomenclatura antiguo de uso común (que no recomienda la IUPAC, pero de amplia aceptación en el comercio y otros ámbitos de la vida diaria) implica el empleo del prefijo "bi-" unido al nombre del anión para indicar la presencia de un hidrógeno de carácter ácido. Según este sistema, el $NaHSO_4$ se llama bisulfato de sodio y el $NaHCO_3$ bicarbonato de sodio.

Sugerencia para resolver problemas Nomenclatura de ácidos ternarios y sus aniones

La tabla siguiente puede ayudarlo a recordar el nombre de los ácidos ternarios y sus iones. Primero memorice la fórmula de los ácidos ya mencionados que terminan en "-ico". Después relacione los otros ácidos posibles con la tabla siguiente. La raíz (XXX) representa la raíz del nombre, por ejemplo, "nitr-", "sulfur-", "clor-".

Disminución del Nox del átomo central ↓

Ácido ternario	Anión
ácido *per*XXX*ico*	*per*XXX*ato*
ácido XXX*ico*	XXX*ato*
ácido XXX*oso*	XXX*ito*
ácido *hipo*XXX*oso*	*hipo*XXX*ito*

Disminución del número de átomos de oxígeno unidos al átomo central ↓

Clasificación de las reacciones químicas

Ahora estudiaremos en más detalle las reacciones químicas y las clasificaremos como reacciones de oxidación-reducción, de síntesis, de descomposición, de desplazamiento, con formación de gases y de metátesis. Las del último tipo se pueden clasificar como reacciones de precipitación y reacciones ácido-base (neutralización). Veremos que muchas reacciones, en especial las de oxidación-reducción, pertenecen a más de una categoría, y que muchas reacciones no corresponden a ninguna de ellas. Conforme estudiemos los tipos de reacciones aprenderemos a predecir qué productos se forman en reacciones semejantes. En el capítulo 5 se describieron las reacciones típicas del hidrógeno, oxígeno y sus compuestos. Estas reacciones ejemplifican las relaciones periódicas respecto de las propiedades químicas. Debemos reiterar que nuestro sistema no es un intento de transformar la naturaleza para que pertenezcan a cierta categoría, sino, más bien, un esfuerzo para dar cierto orden a nuestras múltiples observaciones sobre las reacciones químicas.

6.5 Reacciones de oxidación-reducción: una introducción

Al principio, el término "oxidación" se atribuía a la combinación de una sustancia con el oxígeno. Esto extrae como resultado un incremento del número de oxidación de esa sustancia. De acuerdo con la definición original, las siguientes reacciones involucran la oxidación de la sustancia que aparece a la izquierda de cada ecuación. Se muestra el número de oxidación para *un* átomo del tipo indicado.

1. Formación de herrumbre, Fe_2O_3, óxido de hierro(III): estado de oxidación del Fe

$$4Fe(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Fe_2O_3(s) \qquad 0 \longrightarrow +3$$

2. Reacciones de combustión: estado de oxidación del C

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad 0 \longrightarrow +4$$
$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) \qquad +2 \longrightarrow +4$$
$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g) \qquad -8/3 \longrightarrow +4$$

▶ El número de oxidación es un concepto formal que adoptamos por conveniencia. Los números de oxidación se determinan siguiendo ciertas reglas, las cuales pueden llevar a obtener un número de oxidación fraccionario, como se muestra aquí, pero no significa que las cargas electrónicas se dividan.

▶ Los términos "número de oxidación" y "estado de oxidación" se utilizan indistintamente.

La descripción original de *reducción* comprendía la eliminación del oxígeno de un compuesto. Las menas en forma de óxidos se reducen a metales (una reducción muy real en masa); por ejemplo, el wolframio que se usa en los filamentos de focos puede prepararse por reducción de óxido de wolframio(VI) con hidrógeno a 1200 °C:

número de oxidación del W

$$WO_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow W(s) + 3H_2O(g) \qquad +6 \longrightarrow 0$$

El tungsteno se reduce y su estado de oxidación disminuye de +6 a cero. El hidrógeno se oxida de cero al estado de oxidación +1. En la actualidad, los términos "oxidación" y "reducción" tienen un significado mucho más amplio.

La **oxidación** (ox) es un incremento del número de oxidación y corresponde a la pérdida, o pérdida aparente, de electrones. La **reducción** (red) es una disminución del número de oxidación y corresponde a la ganancia, o ganancia aparente, de electrones.

▶ En los sistemas biológicos, la *reducción* suele corresponder a la adición de hidrógeno a moléculas o iones poliatómicos y la *oxidación* a la eliminación de hidrógeno.

En las reacciones químicas, los electrones no se crean ni se destruyen; por lo tanto, la oxidación y la reducción siempre ocurren de manera simultánea y en la misma extensión en reacciones químicas ordinarias. En las cuatro ecuaciones que se acaban de ver como *ejemplos de oxidación*, los números de oxidación del hierro y del carbono aumentaron al oxidarse. En cada caso, el oxígeno se redujo, puesto que su número de oxidación disminuyó de cero a −2.

Debido a que la oxidación y la reducción tienen lugar en forma simultánea en todas las reacciones, se les da el nombre de r**eacciones de oxidación-reducción**; para abreviar las llamamos **reacciones rédox**, las cuales tienen lugar en casi todas las áreas de la química y la bioquímica.

Es necesario que podamos identificar los agentes oxidantes y reductores para balancear ecuaciones de oxidación-reducción. Estas habilidades son necesarias en el estudio de la electroquímica en el capítulo 21. La electroquímica comprende la transferencia de electrones entre agentes oxidantes y reductores separados físicamente y la interconversión entre energía química y energía eléctrica. Estas habilidades son también fundamentales en el estudio de la biología, bioquímica, ciencias ambientales y ciencia de los materiales.

Los **agentes oxidantes** (a. ox) son especies que 1) oxidan a otras sustancias, 2) tienen átomos que se reducen y 3) ganan (o parece que ganan) electrones. Los **agentes reductores** (a. red) son especies que 1) reducen a otras sustancias, 2) tienen átomos que se oxidan y 3) pierden (o parecen perder) electrones.

ANALICE

La oxidación no puede ocurrir sin que suceda la reducción, y viceversa. Un **agente oxidante** en una reacción química se *reduce*, mientras que un **agente reductor** se *oxida*. Esto puede ser muy confuso, por lo que debe tomarse un poco de tiempo para entender esta importante relación.

Las ecuaciones siguientes representan ejemplos de reacciones rédox. Los números de oxidación aparecen arriba de las fórmulas y se indican los agentes oxidantes y los reductores:

$$\overset{0}{2Fe(s)} + \overset{0}{3Cl_2(g)} \longrightarrow \overset{+3\,-1}{2FeCl_3(s)}$$
a. red (Fe), a. ox (Cl_2)

$$\overset{+3\,-1}{2FeBr_3(ac)} + \overset{0}{3Cl_2(g)} \longrightarrow \overset{+3\,-1}{2FeCl_3(ac)} + \overset{0}{3Br_2(\ell)}$$
a. red ($FeBr_3$), a. ox (Cl_2)

► Las abreviaturas siguientes son de uso común:

Nox = número de oxidación
a. ox = agente oxidante
a. red = agente reductor

Las ecuaciones de las reacciones rédox también pueden escribirse como ecuaciones iónicas totales o iónicas netas; por ejemplo, la segunda ecuación también puede escribirse como:

$$2[Fe^{3+}(ac) + 3Br^-(ac)] + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2[Fe^{3+}(ac) + 3Cl^-(ac)] + 3Br_2(\ell)$$

Distinguimos los números de oxidación de las cargas reales de los iones escribiendo los números de oxidación como $+n$ o $-n$ *en círculos rojos justo arriba de los símbolos de los elementos* y las cargas reales como $n+$ o $n-$ arriba a la derecha de la fórmula de los iones. El ion espectador, Fe^{3+}, no participa en la transferencia de electrones y el cancelarlo nos permite fijar la atención en el agente oxidante, $Cl_2(g)$, y en el agente reductor, $Br^-(ac)$.

$$2Br^-(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl^-(ac) + Br_2(\ell)$$

© Charles Steele

Reacción de hierro con cloro para formar cloruro de hierro(III).

Una **reacción de dismutación** es una reacción rédox en la que el mismo elemento se oxida y se reduce. Un ejemplo es:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \longrightarrow H\overset{-1}{Cl} + H\overset{+1}{Cl}O$$

Ejemplo 6.4 Reacciones rédox

Escriba las ecuaciones de unidades formulares siguientes como una ecuación iónica neta si hay diferencia entre las dos. ¿Cuáles son reacciones rédox? En las reacciones rédox, identifique al agente oxidante, al agente reductor, a la especie que se oxida y a la que se reduce.

a) $2AgNO_3(ac) + Cu(s) \longrightarrow Cu(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$

b) $4KClO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} KCl(s) + 3KClO_4(s)$

c) $3AgNO_3(ac) + K_3PO_4(ac) \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3KNO_3(ac)$

Estrategia

Para escribir ecuaciones iónicas tenemos que identificar los compuestos 1) solubles en agua y 2) ionizados o disociados en solución acuosa. Para determinar cuáles son reacciones de oxidación-reducción, debemos asignar el número de oxidación a cada elemento.

Cuando se introduce una espiral de alambre de cobre a una solución de nitrato de plata, se forma plata metálica (consulte el ejemplo 6.4*a*).

Respuesta

***a*)** Según las reglas de solubilidad (sección 6.1, parte 5), tanto el nitrato de plata, $AgNO_3$, como el nitrato de cobre(II), $Cu(NO_3)_2$, son compuestos iónicos solubles en agua. La ecuación iónica total y los números de oxidación son:

$$2[\overset{+1}{Ag}{}^{+}(ac) + \overset{+5\,-2}{NO_3}{}^{-}(ac)] + \overset{0}{Cu}(s) \longrightarrow [\overset{+2}{Cu}{}^{2+}(ac) + 2\overset{+5\,-2}{NO_3}{}^{-}(ac)] + 2\overset{0}{Ag}(s)$$

(Cu: +2; Ag: −1)

Los iones nitrato, NO_3^-, son iones espectadores y al cancelarlos en ambos miembros obtenemos la ecuación iónica neta:

$$2\overset{+1}{Ag}{}^{+}(ac) + \overset{0}{Cu}(s) \longrightarrow \overset{+2}{Cu}{}^{2+}(ac) + 2\overset{0}{Ag}(s)$$

Ésta es una ecuación rédox. El número de oxidación de la plata disminuye de +1 a cero; el ion plata se reduce y es el agente oxidante. El número de oxidación del cobre aumenta de cero a +2; el cobre se oxida y es el agente reductor.

***b*)** En esta reacción sólo intervienen sólidos, de modo que no hay iones en solución y las ecuaciones de unidades formulares y iónica neta son idénticas. Ésta es una reacción rédox:

$$4\overset{+1\,+5\,-2}{KClO_3}(s) \longrightarrow \overset{+1\,-1}{KCl}(s) + 3\overset{+1\,+7\,-2}{KClO_4}(s)$$

(−6; +2)

El cloro se reduce de +5 en el $KClO_3$ al estado de oxidación −1 en el KCl; el agente oxidante es el $KClO_3$. El cloro se oxida de +5 en el $KClO_3$ al estado de oxidación +7 en el $KClO_4$. El $KClO_3$ también es el agente reductor. Ésta es una reacción de dismutación, por lo que vemos que el $KClO_3$ es tanto el agente oxidante como el agente reductor.

***c*)** Las reglas de solubilidad nos indican que estas sales son solubles, salvo en fosfato de plata, Ag_3PO_4. La ecuación iónica total es:

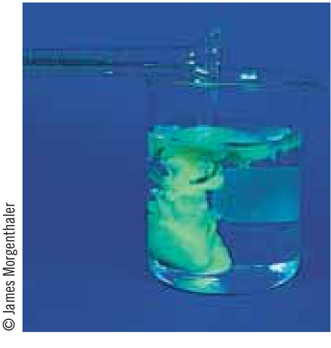
$$3[Ag^{+}(ac) + NO_3^{-}(ac)] + [3K^{+}(ac) + PO_4^{3-}(ac)] \longrightarrow Ag_3PO_4(s) + 3[K^{+}(ac) + NO_3^{-}(ac)]$$

Si eliminamos los iones espectadores, obtenemos la ecuación iónica neta:

$$3\overset{+1}{Ag}{}^{+}(ac) + \overset{+5\,-2}{PO_4}{}^{3-}(ac) \longrightarrow \overset{+1\,+5\,-2}{Ag_3PO_4}(s)$$

No hay cambio en los números de oxidación; por lo tanto, no es una reacción rédox.

Ahora debe resolver los ejercicios 56 y 59.



La reacción del $AgNO_3$(ac) con el K_3PO_4(ac) es una reacción de precipitación (consulte el ejemplo 4.5*c*).

Sugerencia para resolver problemas Una manera a prueba de principiantes para identificar reacciones rédox

Si analiza los números de oxidación, siempre podrá identificar las reacciones rédox. Primero, determine el número de oxidación de cada elemento donde quiera que aparezca en la reacción. Si ningún elemento cambia de número de oxidación, la reacción no es rédox; pero si hay cambios, la reacción es rédox. Recuerde que la oxidación y la reducción ocurren siempre juntas. Si aumenta el número de oxidación de algunos átomos, entonces el de otros tiene que disminuir.

En el capítulo 11 aprenderemos a balancear ecuaciones rédox y efectuaremos cálculos estequiométricos a partir de ecuaciones balanceadas.

6.6 Reacciones de síntesis

Las reacciones en las cuales se combinan dos o más sustancias para formar un compuesto se llaman **reacciones de síntesis.**

Comprenden 1) la combinación de dos elementos para formar un compuesto, 2) la combinación de un elemento y un compuesto para formar un solo compuesto o 3) la combinación de dos compuestos para formar un solo compuesto nuevo. Examinemos algunas de estas reacciones.

© Charles D. Winters

El potasio (un metal) reacciona con cloro (un no metal) para formar cloruro de potasio, KCl. La reacción libera energía en forma de calor y luz.

1 Elemento + Elemento ⟶ Compuesto

En este tipo de reacción de síntesis, cada elemento pasa de un estado no combinado, donde su estado de oxidación es cero, a un estado combinado en un compuesto, donde su estado de oxidación es diferente de cero. En consecuencia, las reacciones de este tipo son de oxidación-reducción (consulte la sección 6.5).

▶ Otra reacción importante de este tipo es la formación de óxidos metálicos (consulte la sección 5.9).

Metal + No metal → Compuesto binario iónico

La mayor parte de los metales (baja electronegatividad) reacciona con casi todos los no metales (alta electronegatividad) para formar compuestos binarios iónicos. Los elementos del grupo 1A se combinan con los no metales del grupo 7A para dar compuestos binarios *iónicos* de fórmula general MX (consulte la sección 7.2):

$$2M(s) + X_2 \longrightarrow 2(M^+X^-)(s) \qquad M = Li, Na, K, Rb, Cs$$
$$X = F, Cl, Br, I$$

Por consiguiente, esta ecuación general representa a las 20 reacciones de síntesis que forman los compuestos iónicos de la tabla 6.8. El sodio (un metal blanco plateado) se combina con cloro (un gas verde pálido) para dar cloruro de sodio: la sal de mesa ordinaria. Todos los miembros de ambas familias experimentan reacciones semejantes.

$$2Na(s) + Cl_2(g) \longrightarrow 2NaCl(s) \qquad \text{cloruro de sodio (p. f. = 801 °C)}$$

Tabla 6.8 Haluros de los metales alcalinos: compuestos que forman los elementos de los grupos 1A y 7A

LiF	LiCl	LiBr	LiI
NaF	NaCl	NaBr	NaI
KF	KCl	KBr	KI
RbF	RbCl	RbBr	RbI
CsF	CsCl	CsBr	CsI

Como es de esperar, los metales del grupo 2A también se combinan con los no metales del grupo 7A para formar compuestos binarios, los cuales son compuestos iónicos, excepto el $BeCl_2$, $BeBr_2$ y BeI_2. En términos generales, estas reacciones de síntesis pueden representarse como:

$$M(s) + X_2 \longrightarrow MX_2(s) \qquad M = Be, Mg, Ca, Sr, Ba$$
$$X = F, Cl, Br, I$$

Considere la reacción de magnesio con flúor para dar fluoruro de magnesio:

$$Mg(s) + F_2(g) \longrightarrow MgF_2(s) \qquad \text{floruro de magnesio (p. f. = 1266 °C)}$$

Debido a que todos los elementos de los grupos o familias 2A y 7A experimentan reacciones semejantes, la ecuación general, que se acaba de escribir, representa a 20 reacciones. Omitimos las reacciones del radio y astato, los miembros raros y altamente radioactivos de las familias.

No metal + No metal ⟶ Compuesto binario covalente

Cuando se combinan dos no metales, forman compuestos binarios *covalentes*. En estas reacciones, el número de oxidación de los elementos con número de oxidación más positivo suele ser variable, dependiendo de las condiciones de la reacción. Por ejemplo, el fósforo (grupo 5A) se combina con una *cantidad limitada* de cloro para dar tricloruro de fósforo, en el cual el fósforo tiene estado de oxidación +3.

$$P_4(s) + 6Cl_2(g) \rightarrow 4\overset{+3}{P}Cl_3(\ell) \qquad \text{(con poco cloro } Cl_2) \qquad \text{(p. f. = −112 °C)}$$

Con un exceso de cloro, el producto es pentacloruro de fósforo, donde el estado de oxidación del fósforo es +5:

$$P_4(s) + 10Cl_2(g) \longrightarrow \overset{+5}{4PCl_5}(s) \text{ (con exceso de cloro } Cl_2\text{) (se descompone a 167 °C)}$$

En general, *cuando un no metal reacciona con un exceso de otro no metal más electronegativo se genera un estado de oxidación más alto*. Hay muchas más reacciones en las cuales dos elementos se combinan para formar un compuesto (consulte las secciones 5.8 y 5.9).

2 Compuesto + Elemento ⟶ Compuesto

El fósforo en estado de oxidación +3 en las moléculas de PCl_3 puede convertirse al estado +5 en el PCl_5, por reacción con más cloro:

$$\overset{+3}{PCl_3}(\ell) + Cl_2(g) \longrightarrow \overset{+5}{PCl_5}(s)$$

▶ Los no metales de los grupos periódicos impares favorecen los números de oxidación impares, en tanto que los grupos pares favorecen el estado de oxidación par en sus compuestos. El máximo estado de oxidación de un elemento representativo es igual al de su número periódico de grupo; por ejemplo, el azufre (grupo 6A) puede formar SF_4 y SF_6.

De igual manera, el azufre en estado de oxidación +4 se convierte al estado de oxidación +6 cuando el SF_4 reacciona con más flúor para formar SF_6:

$$\overset{+4}{SF_4}(g) + F_2(g) \longrightarrow \overset{+6}{SF_6}(g) \qquad \text{hexafloruro de azufre (p. f. = −50.5 °C)}$$

Las reacciones de síntesis de este tipo también son reacciones rédox.

3 Compuesto + Compuesto ⟶ Compuesto

▶ Dado que no hay cambio en los estados de oxidación para ninguno de los elementos en estas reacciones, no se les considera reacciones rédox.

Un ejemplo de las reacciones de esta categoría es la combinación de óxido de calcio con dióxido de carbono para dar carbonato de calcio:

$$CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

El ácido pirosulfúrico se forma por disolución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico concentrado:

$$SO_3(g) + H_2SO_4(\ell) \longrightarrow H_2S_2O_7(\ell)$$

Luego, el ácido pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$, se diluye con agua para dar H_2SO_4:

$$H_2S_2O_7(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2H_2SO_4(\ell)$$

Los óxidos de los metales de los grupos 1A y 2A reaccionan con agua para dar hidróxidos metálicos; por ejemplo:

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$$

6.7 Reacciones de descomposición

▶ Las reacciones de descomposición pueden considerarse como el reverso de las reacciones de síntesis. Una reacción de descomposición puede o no ser una reacción de óxido-reducción. Siempre se puede identificar una reacción rédox al determinar el estado de oxidación de cada elemento en cada paso de la reacción (consulte la Sugerencia para resolver problemas en la sección 6.5).

Las **reacciones de descomposición** son aquellas en las cuales un compuesto se descompone para dar 1) dos elementos, 2) uno o más elementos *y* uno o más compuestos, y 3) dos o más compuestos.

A continuación se dan ejemplos de cada tipo.

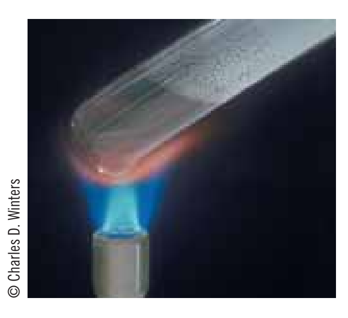
1 Compuesto ⟶ Elemento + Elemento

En la electrólisis del agua se producen dos elementos por descomposición de un compuesto. Para incrementar la conductividad del agua y velocidad de la reacción (véase la figura 1.13), se añade un compuesto que se ioniza, como H_2SO_4, pero que no participa en la reacción:

$$2H_2O(\ell) \xrightarrow{\text{electrólisis}} 2H_2(g) + O_2(g)$$

Se pueden preparar pequeñas cantidades de oxígeno por descomposición térmica de algunos compuestos que contienen oxígeno. Algunos óxidos metálicos, como el óxido de mercurio(II), HgO, se descomponen por calentamiento para producir oxígeno:

$$\underset{\text{óxido de mercurio(II)}}{2HgO(s)} \xrightarrow{\text{calor}} 2Hg(\ell) + O_2(g)$$



© Charles D. Winters

El óxido de mercurio(II), un compuesto rojo, se descompone en dos elementos cuando se calienta: mercurio (un metal) y oxígeno (un no metal).

2 Compuesto ⟶ Compuesto + Elemento

Los cloratos de los metales alcalinos, como el $KClO_3$, se descomponen cuando se calientan para dar los cloruros correspondientes con desprendimiento de oxígeno. El clorato de potasio es una fuente común de pequeñas cantidades de oxígeno para laboratorio:

$$\underset{\text{clorato de potasio}}{2KClO_3(s)} \xrightarrow[MnO_2]{\text{calor}} \underset{\text{cloruro de potasio}}{2KCl(s)} + 3O_2(g)$$

▶ El dióxido de manganeso, MnO_2, se utiliza como catalizador, sustancia que incrementa la velocidad de reacción, pero que no se consume durante la misma; aquí permite que la descomposición se lleve a cabo a una temperatura más baja.

Los nitratos de metales alcalinos o alcalinotérreos se descomponen formando nitritos metálicos y oxígeno gaseoso.

$$2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)$$

El peróxido de hidrógeno se descompone en agua y oxígeno aun a temperatura ambiente. El H_2O_2 suele almacenarse en un refrigerador para retrasar esta reacción de descomposición.

$$2H_2O_2(\ell) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$$

3 Compuesto ⟶ Compuesto + Compuesto

La descomposición térmica del carbonato de calcio (caliza) y de otros carbonatos da lugar a dos compuestos: un óxido metálico y dióxido de carbono:

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$

Ésta es una reacción importante en la fabricación de cemento. El óxido de calcio también se utiliza como base en procesos industriales.

Cuando ciertos hidróxidos sólidos se calientan, se descomponen para dar un óxido metálico y vapor de agua.

$$Mg(OH)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + H_2O(g)$$

El óxido de magnesio, MgO, puede laminarse por compresión y utilizarse como aislante térmico en paredes de hornos.

Las sales de amonio pierden amoniaco.

$$(NH_4)_2SO_4(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2NH_3(g) + H_2SO_4(\ell)$$

Si la sal de amonio contiene un anión que es un agente oxidante fuerte (p. ej., nitrato, nitrito o dicromato), su reacción de descomposición produce un óxido, agua (en forma de vapor a temperatura elevada) y nitrógeno gaseoso. Ésta es una reacción rédox.

$$(NH_4)_2Cr_2O_7(s) \xrightarrow{\text{calor}} Cr_2O_3(s) + 4H_2O(g) + N_2(g)$$

© Charles D. Winters

El dicromato de amonio sólido, [$(NH_4)_2Cr_2O_7$, *naranja*)] se descompone cuando se calienta en óxido de cromo(III), (Cr_2O_3, *verde*), nitrógeno y vapor de agua. Esta reacción suele utilizarse como experimento de cátedra como el "volcán del salón de clases", pero debe hacerse con suma precaución debido a la naturaleza carcinógena (causante de cáncer) del $(NH_4)_2Cr_2O_7$.

6.8 Reacciones de desplazamiento

Las reacciones en las cuales un elemento desplaza a otro de un compuesto reciben el nombre de **reacciones de desplazamiento.**

© James Morgenthaler

En una solución de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, se introduce una barra de zinc metálico. El cobre se desplaza de la solución al fondo del vaso de precipitados y la solución resultante (sulfato de zinc, $ZnSO_4$) es incolora.

Éstas son siempre reacciones rédox. Mientras más baja sea la electronegatividad de un metal, es más fácil que el metal se oxide, por lo se dice que es más activo.

Los metales activos (menos electronegativos) desplazan a los metales menos activos (más electronegativos) o al hidrógeno de sus compuestos en solución acuosa para dar la forma oxidada del metal más activo y la forma reducida (metal libre) del otro metal o hidrógeno.

En la tabla 6.9 los metales más activos aparecen en la parte superior de la primera columna. Estos metales tienden a reaccionar para dar sus formas oxidadas (cationes). Los elementos que se encuentran en la parte inferior de la serie de actividad (primera columna de la tabla 6.9) tienden a permanecer en su forma reducida, los cuales pasan con facilidad de su forma oxidada a su forma reducida.

$$1 \quad \begin{bmatrix} \text{Metal más activo +} \\ \text{Sal del metal menos activo} \end{bmatrix} \longrightarrow \begin{bmatrix} \text{Metal menos activo +} \\ \text{Sal del metal más activo} \end{bmatrix}$$

Es típica la reacción del cobre con nitrato de plata que se describió en detalle en la sección 6.2, por lo que es conveniente que la consulte.

Ejemplo 6.5 Reacciones de desplazamiento

En una solución de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, se introduce una barra de zinc metálico. La solución azul se vuelve incolora conforme el cobre metálico se deposita en el fondo del vaso de precipitados. La solución resultante contiene sulfato de zinc, $ZnSO_4$; ahora escriba las ecuaciones de unidades formulares, iónica total y iónica neta de la reacción.

Estrategia

Los metales zinc y cobre *no* se ionizan ni se disocian en contacto con H_2O; tanto el $CuSO_4$ como el $ZnSO_4$ son sales solubles (regla de solubilidad 5); por consiguiente, se escriben en forma iónica.

Respuesta

$$Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow Cu(s) + ZnSO_4(ac)$$

$$Zn(s) + [Cu^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)] \longrightarrow Cu(s) + [Zn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)]$$

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}(ac)$$

En esta *reacción de desplazamiento*, el metal más activo, el zinc, desplaza a los iones del metal menos activo, el cobre, de la solución acuosa.

Ahora debe resolver el ejercicio 64.

© Charles Steele

El zinc reacciona con H_2SO_4 diluido para dar H_2 y una solución que contiene $ZnSO_4$, la cual es una reacción de desplazamiento.

2 [Metal activo + Ácido no oxidante] ⟶ [Hidrógeno + Sal del ácido]

Un método común para preparar cantidades pequeñas de hidrógeno es la reacción de los metales activos con ácidos no oxidantes, como HCl y H_2SO_4. Por ejemplo, cuando se disuelve zinc en ácido sulfúrico (H_2SO_4), la reacción da sulfato de zinc; el hidrógeno se desplaza del ácido y se desprende en forma de burbujas como H_2 gaseoso, por lo que la ecuación de unidades formulares de esta reacción es

$$Zn(s) + \underset{\text{ácido fuerte}}{H_2SO_4(ac)} \longrightarrow \underset{\text{sal soluble}}{ZnSO_4(ac)} + H_2(g)$$

Tanto el ácido sulfúrico (en solución muy diluida) como el sulfato de zinc se encuentran fundamentalmente como iones, de modo que la ecuación iónica total es

$$Zn(s) + [2H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)] \longrightarrow [Zn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)] + H_2(g)$$

Eliminando los iones espectadores de la ecuación iónica total, se obtiene la ecuación iónica neta:

$$Zn(s) + 2H^{+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

Tabla 6.9 Serie de actividad de algunos elementos

Elemento				Forma reducida común	Formas oxidadas comunes
Li	Desplazan al hidrógeno de los ácidos no oxidantes (Li a Pb)	Desplazan al hidrógeno del vapor (Li a Fe)	Desplazan al hidrógeno del agua fría (Li a Na)	Li	Li^{+}
K				K	K^{+}
Ca				Ca	Ca^{2+}
Na				Na	Na^{+}
Mg				Mg	Mg^{2+}
Al				Al	Al^{3+}
Mn				Mn	Mn^{2+}
Zn				Zn	Zn^{2+}
Cr				Cr	Cr^{3+}, Cr^{6+}
Fe				Fe	Fe^{2+}, Fe^{3+}
Cd				Cd	Cd^{2+}
Co				Co	Co^{2+}
Ni				Ni	Ni^{2+}
Sn				Sn	Sn^{2+}, Sn^{4+}
Pb				Pb	Pb^{2+}, Pb^{4+}
H (no metal)				H_2	H^{+}
Sb (metaloide)				Sb	Sb^{3+}
Cu				Cu	Cu^{+}, Cu^{2+}
Hg				Hg	Hg_2^{2+}, Hg^{2+}
Ag				Ag	Ag^{+}
Pt				Pt	Pt^{2+}, Pt^{4+}
Au				Au	Au^{+}, Au^{3+}

Aumenta la actividad (la forma oxidada se favorece)

En la tabla 6.9 aparece la **serie de actividad**. Cuando un metal que se encuentra arriba del hidrógeno en esta serie se agrega a una solución de un ácido *no oxidante*, como el ácido clorhídrico (HCl) o ácido sulfúrico (H_2SO_4), el metal se disuelve produciendo hidrógeno y se forma una sal. El HNO_3 es un *ácido oxidante* común que reacciona con los metales activos para dar óxidos de nitrógeno, pero *no* hidrógeno, H_2.

Ejemplo 6.6 Reacción de desplazamiento

¿Cuál de los metales siguientes puede desplazar al hidrógeno de una solución de ácido clorhídrico? Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de las reacciones que pueden ocurrir.

Al, Cu, Ag

Estrategia

En la tabla 6.9 de la serie de actividad de los metales podemos ver que el cobre y la plata no desplazan al hidrógeno de soluciones de ácidos no oxidantes y que el aluminio es un metal activo que puede desplazar H_2 del HCl y formar cloruro de aluminio.

Respuesta

$$2Al(s) + 6HCl(ac) \longrightarrow 3H_2(g) + 2AlCl_3(ac)$$

$$2Al(s) + 6[H^{+}(ac) + Cl^{-}(ac)] \longrightarrow 3H_2(g) + 2[Al^{3+}(ac) + 3Cl^{-}(ac)]$$

$$2Al(s) + 6H^{+}(ac) \longrightarrow 3H_2(g) + 2Al^{3+}(ac)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 63.

© Charles Steele

El aluminio desplaza al H_2 de una solución de ácido clorhídrico.

Reacciones de desplazamiento problemáticas

El deterioro de la Estatua de la Libertad y el daño causado por las instalaciones nucleares de la isla Tres Millas y Chernóbil son sólo unos cuantos de los grandes problemas provocados por la ignorancia acerca de la reactividad química.

Cuando se construyó hace 100 años la Estatua de la Libertad tenía un recubrimiento externo de cobre de 200 000 libras sostenido por una estructura de 2000 barras de hierro. Primero, el oxígeno del aire oxidó la capa de cobre formando óxido de cobre y, debido a una serie de reacciones, el hierro (el metal más activo) provocó la reducción de los iones Cu^{2+} del óxido de cobre.

$$2Fe + 3Cu^{2+} \longrightarrow 2Fe^{3+} + 3Cu$$

Al paso de los años, el espesor del armazón de hierro de soporte se redujo a menos de la mitad. Por esta razón fue necesario reparar la estatua antes de la celebración de su centésimo aniversario: el 4 de julio de 1986.

Dos accidentes en centrales nucleoeléctricas, uno en la isla Tres Millas, cerca de Harrisburg, Pennsylvania, en 1979, y el otro en Chernóbil, Ucrania, en 1986, también fueron consecuencias inesperadas de la reactividad química. En cada caso, las fallas en las bombas de enfriamiento hicieron que la temperatura subiera a más de 340 °C. Al igual que el aluminio, el zirconio (utilizado en la construcción de los reactores) forma un recubrimiento de óxido que lo protege de reacciones ulteriores. Sin embargo, este recubrimiento protector se destruye a temperaturas elevadas. Sin este recubrimiento protector, el zirconio reacciona con vapor de agua.

$$Zr(s) + 2H_2O(g) \longrightarrow ZrO_2(s) + 2H_2(g)$$

En la isla Tres Millas, esta reacción de desplazamiento generó una burbuja de 1000 pies cúbicos de hidrógeno gaseoso. Como el hidrógeno se enciende con facilidad con una chispa, la planta nucleoeléctrica estuvo en gran peligro de fundirse hasta que se pudo remover el hidrógeno.

Durante la Edad Media (~400 d.C.-1400), otra reacción de desplazamiento engañó a los alquimistas en su loca búsqueda de la piedra filosofal, que se creía tenía el poder de convertir los metales básicos (hierro y plomo) en metales preciosos, como el oro y la plata. Debido a que desconocían la actividad relativa de los metales, los alquimistas creyeron que podían convertir el hierro en un metal más precioso al introducir una varilla de hierro en una solución azul de sulfato de cobre(II). En efecto, tuvo lugar la reacción de desplazamiento siguiente porque la varilla de hierro se recubrió con un depósito de cobre metálico brillante:

$$2Fe(s) + 3Cu^{2+}(ac) \longrightarrow 2Fe^{3+}(ac) + 3Cu(s)$$

En las décadas de 1960 y 1970, algunos fabricantes de automóviles mostraron su ignorancia acerca de la reactividad química al fabricar autos con bombas de agua de aluminio y cabezas de motor de aluminio, unidas a monobloques de hierro fundido. Estas bombas de agua solían gotear y las cabezas del motor se deterioraban con facilidad.

© Fuse/Jupiterimages

Estos problemas ocurrían a medida que el aluminio más activo reaccionaba con el óxido de hierro(III) (que se formaba cuando las cabezas del motor reaccionaban con el oxígeno atmosférico).

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow Al_2O_3(s) + 2Fe(s)$$

Algunos dentistas han cometido errores similares al colocar coronas de oro en dientes adyacentes que ya tienen empastes. El oro un poco oxidado puede reaccionar con el empaste de amalgama dental (una aleación de plata, estaño, cobre y mercurio) y conforme se oxida la amalgama dental se disuelve en la saliva produciendo un sabor metálico que persiste en la boca del paciente.

Cuando los plomeros unen tubos galvanizados (tubos de hierro recubiertos de zinc) con tubos de cobre, los iones cobre oxidan el recubrimiento de zinc y dejan expuesto al hierro interior para la formación de herrumbre. La reacción de desplazamiento que se efectúa es

$$Zn + Cu^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Una vez que se ha picado el recubrimiento de zinc, la oxidación del hierro ocurre con rapidez porque éste es un metal más activo que el cobre.

Es importante tener en mente que pueden tener lugar diversas reacciones diferentes de las de desplazamiento que se acaban de estudiar; por ejemplo, los metales menos activos (como el cobre) pueden conducir electrones de los metales que se están oxidando a los agentes oxidantes (como el oxígeno, óxido de nitrógeno o azufre) presentes en la atmosfera, por lo que el oxígeno desempeña un rol importante en estos ejemplos de desplazamiento.

Ronald DeLorenzo

Middle Georgia College

Los metales muy activos pueden desplazar al hidrógeno, aun del agua; la reacción del potasio u otro metal del grupo 1A con agua también es una *reacción de desplazamiento*:

$$2K(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 2[K^+(ac) + OH^-(ac)] + H_2(g)$$

Sin embargo, estas reacciones de los metales muy activos del grupo 1A son peligrosas, pues generan calor suficiente para provocar la ignición explosiva del hidrógeno.

© Charles D. Winters

Figura 6.3 La reacción de desplazamiento del calcio con agua a temperatura ambiente produce burbujas de hidrógeno.

Ejemplo 6.7 Reacción de desplazamiento

¿Cuál de los metales siguientes puede desplazar al hidrógeno del agua a temperatura ambiente? Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de las reacciones que pueden ocurrir.

Sn, Ca, Hg

Estrategia

En la tabla 6.9 de la serie de actividad de los metales podemos ver que el estaño y el mercurio *no pueden* desplazar al hidrógeno del agua. El calcio es un metal muy activo (consulte la tabla 6.9) que desplaza al H_2 del agua fría (figura 6.3) y forma hidróxido de calcio: una base fuerte.

Respuesta

$$Ca(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + Ca(OH)_2(ac)$$

$$Ca(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + [Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)]$$

$$Ca(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 71.

3 [No metal activo + Sal del no metal menos activo] ⟶ [No metal menos activo + Sal del no metal más activo]

Muchos *no metales* desplazan a no metales menos activos por combinación con un metal u otro catión; por ejemplo, cuando se burbujea cloro en una solución que contiene iones bromuro (proveniente de una sal iónica soluble como bromuro de sodio, NaBr), el cloro desplaza a los iones bromuro para dar bromo elemental y iones cloruro (como cloruro de sodio acuoso):

$$\underset{\text{cloro}}{Cl_2(g)} + \underset{\text{bromuro de sodio}}{2[Na^+(ac) + Br^-(ac)]} \longrightarrow \underset{\text{cloruro de sodio}}{2[Na^+(ac) + Cl^-(ac)]} + \underset{\text{bromo}}{Br_2(\ell)}$$

En forma semejante, cuando se agrega bromo a una solución que contiene iones yoduro, el bromo desplaza a los iones yoduro para dar yodo y iones bromuro:

$$\underset{\text{bromo}}{Br_2(\ell)} + \underset{\text{yoduro de sodio}}{2[Na^+(ac) + I^-(ac)]} \longrightarrow \underset{\text{bromuro de sodio}}{2[Na^+(ac) + Br^-(ac)]} + \underset{\text{yodo}}{I_2(s)}$$

Cada halógeno desplaza a los halógenos menos activos (menos electronegativos) de sus sales binarias; esto es, el orden de actividad decreciente es

$$F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$$

Por el contrario, un halógeno *no* desplaza a los miembros más activos (más electronegativos) de sus sales:

$$I_2(s) + 2F^- \longrightarrow \text{no hay reacción}$$

Ejemplo 6.8 Reacciones de desplazamiento

¿Cuál de las combinaciones siguientes producirá una reacción de desplazamiento? Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de las reacciones que ocurren.

a) $I_2(s) + NaBr(ac) \longrightarrow$

b) $Cl_2(g) + NaI(ac) \longrightarrow$

c) $Br_2(\ell) + NaCl(ac) \longrightarrow$

Estrategia

La actividad de los halógenos disminuye al descender desde la parte superior hasta abajo por el grupo en la tabla periódica. Vemos *a*) que el Br está arriba del I y *c*) que el Cl está arriba del Br en la tabla periódica; por lo tanto, las combinaciones *a*) y *c*) no darán lugar a reacción alguna. El Cl está arriba del I en la tabla periódica y, en consecuencia, la combinación *b*) dará como resultado una reacción de desplazamiento.

▶ La actividad de los halógenos disminuye a medida que se desciende por el grupo en la tabla periódica.

Respuesta

El halógeno más activo, Cl_2, desplaza al halógeno menos activo, I_2, de sus compuestos.

$$Cl_2(g) + 2NaI(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2NaCl(ac)$$

$$Cl_2(g) + 2[Na^+(ac) + I^-(ac)] \longrightarrow I_2(s) + 2[Na^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

$$Cl_2(g) + 2I^-(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2Cl^-(ac)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 72.

© Charles D. Winters

A Una solución acuosa de NaI (*capa superior de la probeta*) se le agrega agua de bromo, Br_2 (*naranja pálido*).

B El Br_2 desplaza al I^- de la solución y forma yodo sólido, I_2. El I_2 se disuelve en el agua para dar una solución café, pero es más soluble en muchos líquidos orgánicos (*capa inferior violeta*).

Reacción de desplazamiento no metal-no metal.

6.9 Reacciones de metátesis

En muchas reacciones entre dos compuestos en solución acuosa, los iones positivos y negativos parecen "cambiar de pareja" para formar dos compuestos nuevos, *sin cambio de estado de oxidación*; estas reacciones reciben el nombre de **reacciones de metátesis.**

Estas reacciones pueden representarse mediante la ecuación general siguiente, donde A y B representan iones positivos (cationes) y X y Y representan iones negativos (aniones):

$$AX + BY \longrightarrow AY + BX$$

Por ejemplo, cuando mezclamos soluciones de nitrato de plata y cloruro de sodio, se forma cloruro de plata y nitrato de sodio que queda disuelto en agua:

$$AgNO_3(ac) + NaCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + NaNO_3(ac)$$

► Las reacciones de metátesis también se conocen con el nombre de **reacciones de doble desplazamiento**.

En las reacciones de metátesis se eliminan iones en solución; esta eliminación de iones puede considerarse como la *fuerza impulsora* de la reacción —razón por la que ocurre. La eliminación de iones puede ocurrir de varias maneras, las cuales sirven para clasificar las reacciones de metátesis:

1. Formación predominante de moléculas no ionizadas (electrolitos débiles o no electrolitos) en solución; el no electrolito más común que se produce es agua.
2. Formación de un sólido insoluble, llamado *precipitado* (que se separa de la solución).

1 Reacciones ácido-base (de neutralización): formación de un no electrolito

Las reacciones ácido-base pertenecen a uno de los tipos más importantes de reacciones químicas, y muchas reacciones ácido-base ocurren en la naturaleza tanto en plantas como en animales. Muchos ácidos y bases son compuestos esenciales en una sociedad industrializada (tabla 6.10); por ejemplo, se necesitan 150 kg de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y alrededor de 50 kg de amoniaco (NH_3) durante un año para sostener el estilo de vida de un estadounidense.

► En la elaboración de fertilizantes se consume mayor cantidad de H_2SO_4 y de NH_3 que en cualquier otra aplicación.

La reacción de un ácido con un hidróxido metálico (base) da una sal y agua. Estas reacciones reciben el nombre de **reacciones de neutralización** porque se neutralizan las propiedades de ácidos y bases.

En casi todas las reacciones de neutralización, la fuerza impulsora es la combinación del $H^+(ac)$ del ácido y del $OH^-(ac)$ de la base (o de una base más agua) para formar moléculas de agua.

► Cuando una base como el amoniaco o una amina reaccionan con un ácido, se forma una sal, pero no agua; aun así, la reacción se sigue llamando ácido-base, o de neutralización.

Tabla 6.10 Producción en el 2009 de ácidos, bases y sales inorgánicos en Estados Unidos

Fórmula	Nombre	Miles de millones de libras	Usos principales
H_2SO_4	ácido sulfúrico	64.25	Elaboración de fertilizantes y otros productos químicos
CaO_2 $Ca(OH)_2$	cal (óxido de calcio e hidróxido de calcio)	40.67	Fabricación de otros productos químicos, fabricación de acero y tratamiento de aguas
Na_2CO_3	carbonato de sodio (ceniza de soda)	20.91	Fabricación de vidrio, otros productos químicos, detergentes, pulpa y papel
NH_3	amoniaco	20.66	Fertilizante, elaboración de fertilizantes y otros productos químicos
H_3PO_4	ácido fosfórico	19.08	Elaboración de fertilizantes
NaOH	hidróxido de sodio	14.48	Fabricación de otros productos químicos, pulpa y papel, jabón y detergentes, aluminio, textiles
NH_4NO_3	nitrato de amonio	13.88	Fertilizante y explosivos
HNO_3	ácido nítrico	13.06	Elaboración de fertilizantes, explosivos, plásticos y lacas
HCl	ácido clorhídrico	7.16	Fabricación de otros productos químicos y caucho, limpieza de metales
$(NH_4)_2SO_4$	sulfato de amonio	5.00	Fertilizante
KOH, K_2CO_3	potasa	2.25	Elaboración de fertilizantes
$Al_2(SO_4)_3$	sulfato de aluminio	1.66	Tratamiento de aguas, tintura de textiles
$NaClO_3$	clorato de sodio	1.04	Fabricación de otros productos químicos, explosivos, plásticos
Na_2SO_4	sulfato de sodio	0.83	Fabricación de papel, vidrio y detergentes

Considere la reacción del ácido clorhídrico, HCl(ac), con hidróxido de sodio acuoso, NaOH. En la tabla 6.1 vemos que el HCl es un ácido fuerte, y en la tabla 6.3, que el NaOH es una base fuerte. En esta reacción se forma la sal cloruro de sodio, NaCl, la cual contiene el catión de su base originaria, Na^+, y el anión de su ácido originario, Cl^-. Las reglas de solubilidad 2 y 4 (consulte la página 213) nos indican que el NaCl es una sal soluble.

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow H_2O(\ell) + NaCl(ac)$$

$$[H^+(ac) + Cl^-(ac)] + [Na^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow H_2O(\ell) + [Na^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

La ecuación iónica neta de *todas* las reacciones de ácidos fuertes con bases fuertes que forman sales solubles y agua es

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Sugerencia para resolver problemas Formación de sales

La sal que se forma en la reacción de neutralización se compone del catión de la base y del anión del ácido. La sal puede ser soluble o insoluble. Si nuestro objetivo fuera obtener la sal de la reacción del HCl acuoso con NaOH acuoso, podríamos evaporar el agua y obtener NaCl sólido.

Ejemplo 6.9 Reacciones de neutralización

Prediga los productos de la reacción entre HI(ac) y $Ca(OH)_2$(ac) y escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta.

Estrategia

Ésta es una reacción de neutralización ácido-base; los productos son H_2O y la sal que contiene el catión de la base, Ca^{2+}, y el anión del ácido, I^-; el CaI_2 es una sal soluble (regla de solubilidad 4). El HI es un ácido fuerte (consulte la tabla 6.1), el $Ca(OH)_2$ es una base fuerte (consulte la tabla 6.3) y el CaI_2 es una sal iónica soluble, de modo que todos se escriben en forma iónica.

Respuesta

$$2HI(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow CaI_2(ac) + 2H_2O(\ell)$$

$$2[H^+(ac) + I^-(ac)] + [Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)] \longrightarrow [Ca^{2+}(ac) + 2I^-(ac)] + 2H_2O(\ell)$$

Cancelamos los iones espectadores.

$$2H^+(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$$

Dividiendo entre 2 obtenemos la ecuación iónica neta:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 77.

► Recuerde que en todas las ecuaciones balanceadas indicamos los coeficientes con el número entero más pequeño posible.

En las reacciones de ácidos *débiles* con bases fuertes también se producen sales y agua; sin embargo, hay una diferencia significativa en las ecuaciones iónicas balanceadas, pues los ácidos débiles están *ligeramente* ionizados.

► Un *ácido monoprótico* tiene un H ácido por unidad formular.

Las reacciones de *ácidos monopróticos débiles* con *bases fuertes* que forman *sales solubles* pueden representarse en términos generales como

$$HA(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow A^-(ac) + H_2O(\ell)$$

donde HA representa al ácido débil y A^- a su anión.

Ejemplo 6.10 Reacciones de neutralización

Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de la reacción de ácido acético con hidróxido de potasio.

Estrategia

En las reacciones de neutralización donde intervienen hidróxidos metálicos (bases) se forman una sal y agua. El CH_3COOH es un ácido débil (consulte la tabla 6.2), de manera que se escribe como unidad formular. El KOH es una base fuerte (consulte la tabla 6.3) y el KCH_3COO es una sal soluble (reglas de solubilidad 2 y 3); por lo tanto, ambas se escriben en forma iónica.

Respuesta

$$CH_3COOH(ac) + KOH(ac) \longrightarrow KCH_3COO(ac) + H_2O(\ell)$$

$$CH_3COOH(ac) + [K^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow [K^+(ac) + CH_3COO^-(ac)] + H_2O(\ell)$$

El ion espectador es K^+, el catión de la base fuerte, KOH.

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(\ell)$$

Por lo tanto, vemos que *esta* ecuación iónica neta comprende *moléculas* del ácido débil y *aniones* del ácido débil.

Ahora debe resolver el ejercicio 78.

Ejemplo 6.11 Formación de una sal

Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de la reacción ácido-base que producirá la sal cloruro de bario.

Estrategia

En las reacciones de neutralización se forma una sal, la cual tiene el catión de la base y el anión del ácido; por lo tanto, la base debe tener Ba^{2+} [esto es, $Ba(OH)_2$] y el ácido debe tener Cl^- [esto es, HCl]. Escribimos las ecuaciones que representan a la reacción entre la base fuerte, $Ba(OH)_2$, y el ácido fuerte, HCl.

Respuesta

$$2HCl(ac) + Ba(OH)_2(ac) \longrightarrow BaCl_2(ac) + 2H_2O(\ell)$$

$$2[H^+(ac) + Cl^-(ac)] + [Ba^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)] \longrightarrow [Ba^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)] + 2H_2O(\ell)$$

Cancelamos los iones espectadores.

$$2H^+(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$$

Dividiendo entre 2 obtenemos la ecuación iónica neta:

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 86.

▶ La ecuación iónica neta muestra la fuerza impulsora de esta reacción, y la ecuación de unidades formulares señala la sal que se forma o que puede separarse por la evaporación del agua.

2 Reacciones de precipitación

En las **reacciones de precipitación** se forma un sólido insoluble, un **precipitado**, que luego se sedimenta en la solución. La fuerza impulsora de estas reacciones es la atracción fuerte entre cationes y aniones, lo cual da lugar a la separación de iones de la solución por formación de un precipitado. Nuestros dientes y huesos se formaron mediante reacciones muy lentas de precipitación en las cuales se depositó en su mayor parte $Ca_3(PO_4)_2$ en el ordenamiento geométrico correcto.

▶ Para entender la discusión sobre reacciones de precipitación, debe saber de memoria las reglas de solubilidad, tabla 6.4.

Un ejemplo de una reacción de precipitación es la formación del cromato de plomo(II) insoluble de color amarillo brillante cuando mezclamos soluciones de los compuestos iónicos solubles, nitrato de plomo(II) y cromato de potasio (figura 6.4). El otro producto de la reacción es KNO_3: una sal iónica soluble; a continuación aparecen las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de esta reacción:

$$Pb(NO_3)_2(ac) + K_2CrO_4(ac) \longrightarrow PbCrO_4(s) + 2KNO_3(ac)$$

$$[Pb^{2+}(ac) + 2NO_3^-(ac)] + [2K^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac)] \longrightarrow PbCrO_4(s) + 2[K^+(ac) + NO_3^-(ac)]$$

$$Pb^{2+}(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \longrightarrow PbCrO_4(s)$$

Otra reacción de precipitación importante es la formación de carbonatos insolubles (regla de solubilidad 7). Los depósitos de caliza son en su mayor parte carbonato de calcio, $CaCO_3$, aunque muchos también contienen cantidades importantes de carbonato de magnesio, $MgCO_3$.

Suponga que mezclamos soluciones acuosas de carbonato de sodio, Na_2CO_3, y cloruro de calcio, $CaCl_2$, y sabemos que *tanto* el Na_2CO_3 *como* el $CaCl_2$ son compuestos iónicos solubles (reglas de solubilidad 2, 4*a* y 7); al momento de mezclarlos, la solución resultante contiene los cuatro iones:

$$Na^+(ac), \qquad CO_3^{2-}(ac), \qquad Ca^{2+}(ac), \qquad Cl^-(ac)$$

Un par de iones, Na^+ y Cl^-, *no puede* formar un compuesto insoluble (reglas de solubilidad 2 y 4). Ahora buscamos un par de iones que puedan formar un compuesto insoluble. Los iones Ca^{2+} y CO_32- son tal combinación; estos forman $CaCO_3$ insoluble (regla de solubilidad 7) y las ecuaciones de esta reacción son:

$$CaCl_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NaCl(ac)$$

$$[Ca^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)] + [2Na^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)] \longrightarrow CaCO_3(s) + 2[Na^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

$$Ca^{2+}(ac) + CO_3^{2-}(ac) \longrightarrow CaCO_3(s)$$

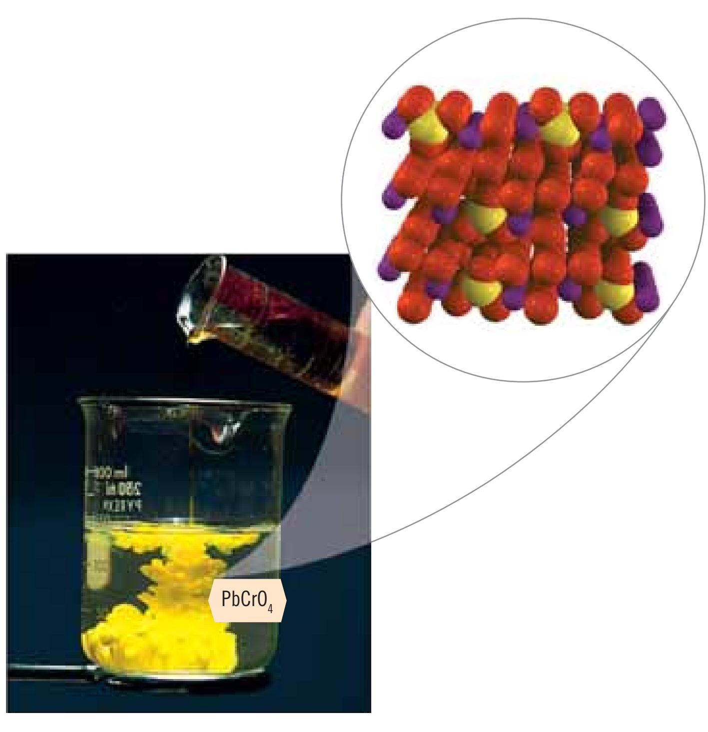


Figura 6.4 Una reacción de precipitación. Cuando se agrega solución de K_2CrO_4 a una solución acuosa de $Pb(NO_3)_2$, se precipita el compuesto amarillo $PbCrO_4$, y en la solución quedan iones K^+ y NO_3^-: los iones del KNO_3.

Ejemplo 6.12 Reglas de solubilidad y reacciones de precipitación

¿Se formará un precipitado al mezclar soluciones de $Ca(NO_3)_2$ y NaCl en concentraciones razonables? Escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta de las reacciones que ocurran.

Estrategia

Sabemos que tanto el $Ca(NO_3)_2$ (regla de solubilidad 3) como el NaCl (reglas de solubilidad 2 y 4) son compuestos solubles. Utilizamos las reglas de solubilidad para determinar si alguno de los productos posibles es insoluble.

Respuesta

En el momento de la mezcla, la solución resultante tiene los cuatro iones siguientes:

$$Ca^{2+}(ac), \quad NO_3^-(ac), \quad Na^+(ac), \quad Cl^-(ac)$$

Otras combinaciones *podrían* ser $CaCl_2$ y $NaNO_3$. Pero la regla de solubilidad 4 nos señala que el $CaCl_2$ es un compuesto soluble y las reglas de solubilidad 2 y 3 nos indican que el $NaNO_3$ también lo es; por lo tanto, no se forma precipitado alguno en esta solución.

Ahora debe resolver el ejercicio 90.

© Charles D. Winters

Las conchas marinas, que se forman en reacciones de precipitación muy lentas, se componen en su mayor parte de carbonato de calcio ($CaCO_3$), un compuesto blanco; el color de las conchas se debe a la presencia de trazas de iones de metales de transición.

Ejemplo 6.13 Reglas de solubilidad y reacciones de precipitación

¿Se formará un precipitado al mezclar soluciones de $CaCl_2$ y K_3PO_4 en concentraciones razonables? Escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta si ocurre alguna reacción.

Estrategia

Sabemos que tanto el $CaCl_2$ (regla de solubilidad 4) como el K_3PO_4 (regla de solubilidad 2) son compuestos solubles. Utilizamos las reglas de solubilidad para determinar si alguno de los productos posibles es insoluble.

Respuesta

En el momento de la mezcla, la solución resultante tiene los cuatro iones:

$$Ca^{2+}(ac), \quad Cl^-(ac), \quad K^+(ac), \quad PO_4^{3-}(ac)$$

Otras combinaciones *podrían ser* KCl y $Ca_3(PO_4)_2$. Las reglas de solubilidad 2 y 4 nos indican que el KCl es un compuesto soluble; la regla de solubilidad 7 nos señala que el $Ca_3(PO_4)_2$ es un compuesto insoluble; por lo tanto, en esta solución se forma un precipitado de $Ca_3(PO_4)_2$.

Las ecuaciones de la formación del fosfato de calcio son:

$$3CaCl_2(ac) + 2K_3PO_4(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6KCl(ac)$$

$$3[Ca^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)] + 2[3K^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)] \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6[K^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

$$3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s)$$

Ahora debe resolver el ejercicio 96.

6.10 Reacciones con formación de gases

Cuando *no hay reactivos gaseosos*, la formación de un gas insoluble o poco soluble es la fuerza impulsora de un tipo de reacción que recibe el nombre de **reacción con formación de gases**. Los únicos gases comunes solubles en agua son HCl(g) y NH_3(g); los demás son suficientemente insolubles para hacer que la reacción tenga lugar si se forman como un producto de reacción.

Cuando un ácido —por ejemplo, ácido clorhídrico— se agrega a carbonato de calcio sólido, se efectúa una reacción en la cual se forma ácido carbónico, un ácido débil.

© Charles D. Winters

Una reacción formadora de gas provoca que los panes y bollos se inflen. Cuando el bicarbonato de sodio, $NaCO_3$, en el polvo para hornear reacciona con un ácido, se forma dióxido de carbono gaseoso. Los polvos para hornear contienen sales ácidas como el $CaHPO_4$ o ácidos orgánicos débiles como el ácido tartárico, $C_2H_2(OH)_2(COOH)_2$.

$$2HCl(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow H_2CO_3(ac) + CaCl_2(ac)$$

$$2[H^+(ac) + Cl^-(ac)] + CaCO_3(s) \longrightarrow H_2CO_3(ac) + [Ca^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)]$$

$$2H^+(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow H_2CO_3(ac) + Ca^{2+}(ac)$$

El calor que se genera en la reacción causa la descomposición térmica del ácido carbónico en dióxido de carbono gaseoso y agua:

$$H_2CO_3(ac) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Casi todo el CO_2 sale en forma de burbujas y la reacción es completa (respecto del reactivo limitante). El efecto neto es la conversión de especies iónicas en moléculas no ionizadas de un gas (CO_2) y de agua.

$$2HCl(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell) + CaCl_2(ac)$$

Las sales que contienen el ion sulfito, SO_3^{2-}, reaccionan en forma semejante con los ácidos para dar dióxido de azufre gaseoso, $SO_2(g)$.

$$SO_3^{2-}(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow SO_2(g) + H_2O(\ell)$$

Muchos sulfuros reaccionan con los ácidos formando sulfuro de hidrógeno gaseoso, H_2S. La baja solubilidad del H_2S en agua permite que tenga lugar la reacción.

$$MnS(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MnCl_2(ac) + H_2S(g)$$

Las reacciones de desplazamiento en las que un metal activo desplaza al hidrógeno de los ácidos o del agua (sección 6.8, parte 2) son reacciones con formación de gases, pero no de metátesis.

► El olor a huevo podrido se debe al sulfuro de hidrógeno, H_2S. Esta reacción con formación de gases también es de metátesis.

6.11 Resumen de los tipos de reacciones

En la tabla 6.11 se presenta un resumen de los tipos de reacciones que hemos estudiado. Recuerde que las reacciones pueden clasificarse en más de una categoría.

© Charles D. Winters

La tiza para pizarrón es en su mayor parte carbonato de calcio, $CaCO_3$. En esta fotografía se alcanzan a ver las burbujas de dióxido de carbono (CO_2) que se forman cuando reacciona el carbonato de calcio con ácido clorhídrico (HCl) en una reacción de metátesis con formación de gases.

Ejemplo 6.14 Clasificación de reacciones

Clasifique las reacciones siguientes.

a) $Zn(s) + 2AgNO_3(ac) \longrightarrow Zn(NO_3)_2(ac) + 2Ag(s)$

b) $Ca(OH)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + H_2O(g)$

c) $2HI(g) \xrightarrow{\text{calor}} H_2(g) + I_2(g)$

d) $Cu(NO_3)_2(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow CuS(s) + 2NaNO_3(ac)$

e) $SO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2SO_3(ac)$

f) $H_2SO_3(ac) + 2KOH(ac) \longrightarrow K_2SO_3(ac) + 2H_2O(\ell)$

Estrategia

Utilizamos la tabla 6.11 y las secciones pertinentes como guía para identificar cada tipo de reacción por sus características.

Respuesta

a) Un elemento, Zn, desplaza a otro, Ag, de un compuesto; esta reacción es de desplazamiento. El Zn se oxida y la Ag se reduce; por lo tanto, ésta es una reacción de oxidación-reducción (rédox).

b) Un solo compuesto se divide en dos compuestos, por lo que esta reacción es de descomposición.

c) Un solo compuesto se divide en dos elementos y ésta es otra reacción de descomposición; sin embargo, ahora hay cambios de número de oxidación. El H del HI cambia de +1 a 0 en el H_2 y el I del HI cambia de −1 a 0 en el I_2; por lo tanto, esta reacción también es de oxidación-reducción (rédox).

d) Los iones positivo y negativo de los dos reactivos cambian de pareja: ésta es una reacción de metátesis. Se forma un compuesto insoluble: CuS(s); por ende, la reacción es de precipitación.

e) Dos compuestos se combinan para dar un solo producto. Ésta es una reacción de síntesis.

f) Los iones positivo y negativo cambian de pareja: ésta es una reacción de metátesis. Un ácido y una base reaccionan para dar una sal y agua, lo cual es una reacción ácido-base (de neutralización).

Ahora debe resolver los ejercicios 99 a 109.

Tabla 6.11 Resumen y ejemplos de tipos de reacciones

Sección, tipo de reacción, ejemplos		Características
6.5	Oxidación-reducción (rédox)	Cambian los números de oxidación (sección 5.7) de algunos elementos; al menos el número de oxidación de un elemento debe aumentar y al menos el de otro debe disminuir
6.6	Síntesis 1. elemento + elemento $\longrightarrow$ compuesto $2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)^*$ $P_4(s) + 10Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_5(s)^*$ 2. compuesto + elemento $\longrightarrow$ compuesto $SF_4(g) + F_2(g) \longrightarrow SF_6(g)^*$ $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(\ell)^*$ 3. compuesto + compuesto $\longrightarrow$ compuesto $CaO(s) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s)$ $Na_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2NaOH(ac)$	Más de un reactivo, un solo producto
6.7	Descomposición 1. compuesto $\longrightarrow$ compuesto + compuesto $2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(\ell) + O_2(g)^*$ $2H_2O(\ell) \longrightarrow 2H_2(g) + O_2(g)^*$ 2. compuesto $\longrightarrow$ compuesto + elemento $2NaNO_3(s) \longrightarrow 2NaNO_2(s) + O_2(g)^*$ $2H_2O_2(\ell) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)^*$ 3. compuesto $\longrightarrow$ compuesto + compuesto $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$ $Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgO(s) + H_2O(\ell)$	Un solo reactivo, más de un producto
6.8	Desplazamiento $Zn(s) + CuSO_4(ac) \longrightarrow Cu(s) + ZnSO_4(ac)^*$ $Zn(s) + H_2SO_4(ac) \longrightarrow H_2(g) + ZnSO_4(ac)^*$ $Cl_2(g) + 2NaI(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2NaCl(ac)^*$	Un elemento desplaza a otro de un compuesto: Elemento + compuesto $\longrightarrow$ elemento + compuesto En la serie de actividad (tabla 6.9) se resumen los metales y el hidrógeno; la actividad de los halógenos (grupo 7A) disminuye al descender por el grupo
6.9	Metátesis	Los iones positivos y negativos de dos compuestos parecen "cambiar de pareja" para formar dos nuevos compuestos; no hay cambios de números de oxidación
	1. neutralización ácido-base $HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H_2O(\ell)$ $CH_3COOH(ac) + KOH(ac) \longrightarrow KCH_3COO(ac) + H_2O(\ell)$ $HCl(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4Cl(ac)$ $2H_3PO_4(ac) + 3Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6H_2O(\ell)^\dagger$	El producto es una sal; es común la formación de agua
	2. precipitación $CaCl_2(ac) + Na_2CO_3(ac) \longrightarrow CaCO_3(s) + 2NaCl(ac)$ $Pb(NO_3)_2(ac) + K_2CrO_4(ac) \longrightarrow PbCrO_4(s) + 2KNO_3(ac)$ $2H_3PO_4(ac) + 3Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2(s) + 6H_2O(\ell)^\dagger$	Los productos incluyen una sustancia que precipita como un sólido de la solución; las reglas de solubilidad ayudan a predecir e identificar
6.10	Con formación de gases $2HCl(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow CO_2(g) + H_2O(\ell) + CaCl_2(ac)$ $MnS(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MnCl_2(ac) + H_2S(g)$ $Mg(s) + 2HNO_3(ac) \longrightarrow H_2(g) + Mg(NO_3)_2(ac)$	Los productos incluyen un gas insoluble o poco soluble, el cual escapa de la solución

*Estos ejemplos son también de reacciones de oxidación-reducción (rédox).

†Esta reacción es tanto de neutralización ácido-base como de precipitación.

TÉRMINOS CLAVE

Ácido Sustancia que produce iones H^+(ac) en solución acuosa. Los ácidos fuertes se ionizan por completo o casi por completo en soluciones acuosas diluidas. Los ácidos débiles se ionizan muy poco.

Ácido binario Compuesto binario en el que el H está unido a un no metal del grupo 7A o a un no metal, diferente del oxígeno, del grupo 6A.

Ácido débil Ácido que se ioniza muy poco en solución acuosa diluida.

Ácido fuerte Ácido que se ioniza (se separa en iones) por completo o casi por completo en soluciones acuosas diluidas.

Ácido ternario Compuesto ternario que contiene H, O y otro elemento, de ordinario un no metal.

Agente oxidante Sustancia que oxida a otra y se reduce en el proceso.

Agente reductor Sustancia que reduce a otra sustancia y se oxida en el proceso.

Base Sustancia que produce iones OH^-(*ac*) en solución acuosa. Las bases fuertes son solubles en agua y están *disociadas* por completo, y las bases débiles se ionizan muy poco.

Base débil Sustancia molecular que sólo se ioniza ligeramente en agua para producir una solución alcalina (básica).

Base fuerte Hidróxido metálico soluble en agua que se disocia por completo en soluciones acuosas diluidas.

Compuesto binario Compuesto que consta de dos elementos; puede ser iónico o molecular.

Compuesto ternario Compuesto que consta de tres elementos; puede ser iónico o molecular.

Disociación En solución acuosa, proceso en el que un *compuesto iónico* sólido se separa en sus iones.

Ecuación de unidades formulares Ecuación de una reacción química en la que todas las fórmulas se escriben completas.

Ecuación iónica neta Ecuación que resulta de cancelar los iones espectadores de una ecuación iónica total.

Ecuación iónica total Ecuación de una reacción química donde se destaca la forma predominante de todas las especies en solución acuosa o en contacto con agua.

Electrolito Sustancia cuyas soluciones acuosas conducen la electricidad.

Electrólito débil Sustancia que conduce poca electricidad en solución acuosa diluida.

Electrolito fuerte Sustancia buena conductora de la electricidad en solución acuosa diluida.

Estados de oxidación Véase *Números de oxidación*.

Gases nobles (raros) Elementos del grupo 8A de la tabla periódica.

Grupo (familia) Elementos de una columna vertical de la tabla periódica.

Halógenos Elementos del grupo 7A de la tabla periódica.

Iones espectadores Iones en solución que aparecen en ambos miembros de la ecuación iónica total; estos no cambian en la reacción química.

Ionización En solución acuosa, proceso en el que un *compuesto molecular* se separa para formar iones.

Metal Elemento que se encuentra abajo y a la izquierda de la división escalonada (metaloides) de la tabla periódica. Casi el 80% de los elementos conocidos son metales.

Metal activo Metal que pierde con facilidad electrones para formar cationes.

Metales alcalinos Elementos del grupo 1A de la tabla periódica, excepto el hidrógeno.

Metales alcalinotérreos Elementos del grupo 2A de la tabla periódica.

Metaloides Elementos con propiedades intermedias entre metales y no metales: B, Si, Ge, As, Sb, Te, Po y At.

No electrolito Sustancia cuyas soluciones acuosas no conducen la electricidad.

No metales Elementos que se encuentran arriba a la derecha de los metaloides en la tabla periódica.

Número atómico Número de protones del núcleo de un átomo de un elemento.

Números de oxidación Números arbitrarios que pueden servir de ayuda mecánica en la escritura de fórmulas y balanceo de ecuaciones; en los iones de un solo átomo corresponde a la carga del ion; a los átomos menos metálicos se les asignan números de oxidación negativos en compuestos y iones poliatómicos.

Oxidación Incremento del número de oxidación; corresponde a una pérdida de electrones.

Oxoácido Véase *Ácido ternario*.

Precipitado Sólido insoluble que se forma y se separa de la solución.

Reacción ácido-base Véase *Reacción de neutralización*.

Reacción con formación de gases Reacción en la que un gas insoluble o poco soluble se forma como producto.

Reacción de descomposición Reacción en la que un compuesto se descompone para formar dos o más productos (elementos, compuestos o alguna combinación de estos).

Reacción de desplazamiento Reacción en la que un elemento desplaza de un compuesto a otro elemento.

Reacción de dismutación Reacción rédox en la que el agente reductor y el agente oxidante son el mismo elemento.

Reacción de metátesis Reacción en la que los iones positivos y negativos de dos compuestos "cambian de pareja", sin modificación de los números de oxidación para formar dos nuevos compuestos; también se conoce como *reacción de desplazamiento doble*.

Reacción de neutralización Reacción de un ácido con una base para dar una sal. Es muy común la reacción de iones hidrógeno con iones hidróxido para formar moléculas de agua.

Reacción de oxidación-reducción Reacción en la que tienen lugar la oxidación y reducción; también se conoce con el nombre de reacción rédox.

Reacción de precipitación Reacción en la que se forma un sólido (precipitado).

Reacción de síntesis Reacción en la que dos sustancias (elementos o compuestos) se combinan para formar un compuesto.

Reacción rédox Véase *Reacción de oxidación-reducción*.

Reacción reversible Reacción que ocurre en ambas direcciones; se describe con una doble flecha ($\rightleftharpoons$). Las flechas del mismo tamaño no indican la misma cantidad de reactivos y productos, sólo que hay un poco de cada uno presente. Los químicos suelen indicar mediante una flecha más larga arriba o abajo la dirección de una reacción reversible que se favorece ($\overset{\rightharpoonup}{\longleftharpoondown}$, $\overset{\longrightharpoonup}{\leftharpoondown}$).

Reducción Disminución del número de oxidación; corresponde a una ganancia de electrones.

Sal Compuesto que tiene un catión diferente del H^+ y un anión diferente de OH^- u O^{2-}.

Sal ternaria Sal que resulta de la sustitución total del hidrógeno de un ácido ternario por otro ion.

Semiconductor Sustancia que no conduce la electricidad a bajas temperaturas, pero que lo hace a temperaturas más elevadas.

Serie de actividad Lista de metales (e hidrógeno) en orden de actividad decreciente.

Tabla periódica Ordenamiento de los elementos según su número atómico creciente que también hace énfasis en la periodicidad.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Soluciones acuosas

1. Dibuje representaciones moleculares de una solución de un electrolito fuerte y de un no electrolito semejantes a los recuadros de la figura 6.1.
2. Mencione los tres tipos comunes de compuestos que son electrolitos y dé un ejemplo de cada uno.
3. Defina *a*) ácidos, *b*) bases, *c*) sales y *d*) compuestos moleculares.
4. ¿Cómo puede relacionarse una sal con un ácido en particular y con una base específica?
5. Escriba el nombre y fórmula de tres ácidos fuertes comunes.
6. Escriba las ecuaciones de la ionización de los ácidos siguientes: *a*) ácido clorhídrico; *b*) ácido nítrico; *c*) ácido cloroso; *d*) carbónico.
7. Escriba el nombre y fórmula de cinco ácidos débiles.
8. Escriba el nombre y fórmula de las bases fuertes comunes.
9. Escriba la ecuación de ionización de los ácidos siguientes. ¿Cuáles se ionizan ligeramente? *a*) HF; *b*) HCN; *c*) CH_3COOH; *d*) $HClO_3$; *e*) HBr.
10. La base débil más común se encuentra en un producto químico doméstico. Escriba la ecuación de ionización de esta base débil.
11. Resuma las propiedades eléctricas de los electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos.
12. ¿Cuál es la diferencia entre ionización y disociación en solución acuosa?
13. Prediga si los siguientes compuestos son solubles en agua. Indique cuáles iones están presentes en solución para los compuestos solubles en agua.
    a) $Fe(ClO_4)_2$; *b*) Na_2SO_4; *c*) KBr; *d*) Na_2CO_3.
14. ¿Cuáles de los compuestos siguientes son electrolitos fuertes, cuáles son electrolitos débiles y cuáles son no electrolitos? *a*) Na_2S; *b*) $Ba(OH)_2$; *c*) CH_3OH; *d*) HCN; *e*) $Al(NO_3)_3$. Escriba ecuaciones que muestren la disociación de los electrolitos fuertes.
15. Clasifique los compuestos siguientes como electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos: *a*) $NaClO_4$; *b*) $HClO_2$; *c*) CH_3CH_2OH; *d*) CH_3COOH; *e*) HNO_3. Escriba las ecuaciones que muestran la disociación de los electrolitos fuertes.
16. Escriba la fórmula de dos cloruros, sulfatos e hidróxidos solubles y de dos cloruros, sulfatos e hidróxidos insolubles.
17. Describa un experimento para clasificar los compuestos siguientes como electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos: Na_2CO_3, HCN, CH_3OH, H_2S, H_2SO_4, NH_3. Prediga y explique los resultados que se esperan.
18. Clasifique como ácidos o bases fuertes o débiles los siguientes compuestos: *a*) ácido perclórico; *b*) hidróxido de cesio; *c*) ácido carbónico, H_2CO_3; *d*) etilamina, $C_2H_5NH_2$.
19. ▲ Clasifique las sustancias siguientes como electrolitos y no electrolitos: NH_4Cl, HCl, C_6H_6, $Zn(CH_3COO)_2$, $Cu(NO_3)_2$, CH_3CH_2OH, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (azúcar), LiOH, $KHCO_3$, CCl_4, K_2SO_4, I_2.

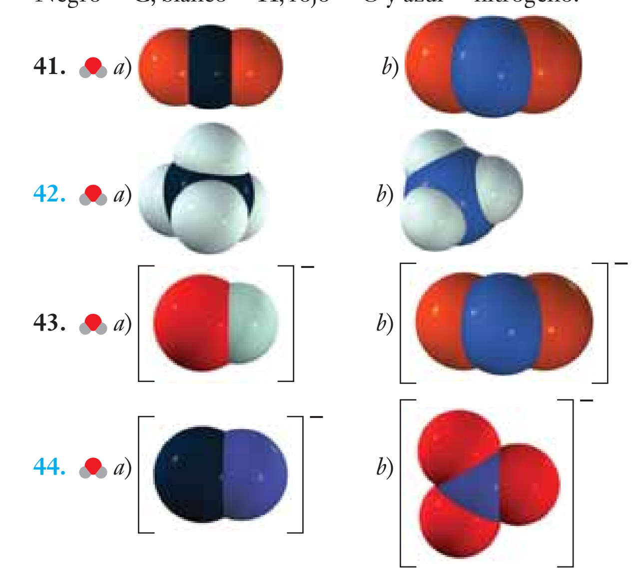
* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

20. ¿Qué es un electrolito? ¿Cómo puede diferenciar de manera experimental entre un electrolito débil y uno fuerte? Dé un ejemplo de cada uno.
21. Clasifique cada sustancia como soluble, moderadamente soluble o insoluble: Ag_2SO_4, $(NH_4)_2CO_3$, AgCl, $HgBr_2$, $AgNO_3$.
22. Clasifique cada sustancia como soluble, moderadamente soluble o insoluble: $Ca(CH_3COO)_2$, NH_4Cl, $AgNO_3$, $PbCl_2$, $(NH_4)_3PO_4$.
23. ¿Qué se entiende por reacciones reversibles? Dé algunos ejemplos que muestren reacciones reversibles a nivel molecular.
24. Muchos productos químicos domésticos son ácidos o básicos. Mencione algunos ejemplos de cada uno.
25. Algunas reacciones químicas alcanzan el equilibrio, en lugar de ser completas. ¿Qué entiende por “igual” en tal equilibrio? Utilice ecuaciones que muestren el concepto “igual” a nivel molecular en una reacción de equilibrio.
26. El vinagre contiene el 5% en masa de ácido acético: un ácido orgánico. Muchos ácidos orgánicos se encuentran en los sistemas vivos. Con esta información, ¿a qué conclusión puede llegarse en cuanto a la fuerza de los ácidos orgánicos?

Nomenclatura de compuestos

27. Dé nombre a los aniones comunes siguientes usando el sistema IUPAC de nomenclatura: *a*) NO_3^-, *b*) SO_4^{2-}, *c*) ClO_3^-, *d*) CH_3COO^-, *e*) PO_4^{3-}.
28. Dé nombre a los cationes monoatómicos siguientes usando el sistema IUPAC de nomenclatura: *a*) Li^+, *b*) Au^{3+}, *c*) Ca^{2+}, *d*) Zn^{2+}, *e*) Ag^+.
29. Escriba el símbolo químico de lo siguiente: *a*) ion sodio, *b*) ion hierro(II), *c*) ion plata, *d*) ion mercurio(II), *e*) ion bismuto(III).
30. Escriba la fórmula química de lo siguiente: *a*) ion cloruro, *b*) ion sulfuro ácido, *c*) ion telururo, *d*) ion hidróxido, *e*) ion nitrito.
31. Dé nombre a los compuestos iónicos siguientes: *a*) Li_2S, *b*) SnO_2, *c*) RbBr, *d*) K_2O, *e*) Ba_3N_2.
32. Dé nombre a los compuestos iónicos siguientes: *a*) CuI_2, *b*) Hg_2Cl_2, *c*) Li_3N, *d*) $MnCl_2$, *e*) $CuCO_3$, *f*) FeO.
33. Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes: *a*) fluoruro de litio; *b*) óxido de zinc; *c*) hidróxido de bario; *d*) bromuro de magnesio; *e*) cianuro de hidrógeno; *f*) cloruro de cobre(I).
34. Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes: *a*) clorito de cobre(II), *b*) nitrato de potasio, *c*) fosfato de bario, *d*) sulfato de cobre(I), *e*) sulfito de sodio.
35. ¿Cuál es el nombre del ácido cuya fórmula es H_2CO_3? Escriba la fórmula de los dos aniones que se derivan de éste y dé nombre a estos iones.
36. ¿Cuál es el nombre del ácido cuya fórmula es H_3PO_4? ¿Cuál es el nombre de los iones $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}, PO_4^{3-}?
37. Dé nombre a los compuestos binarios moleculares siguientes: *a*) NO_2, *b*) CO_2, *c*) SF_6, *d*) $SiCl_4$, *e*) IF.
38. Dé nombre a los compuestos binarios moleculares siguientes: *a*) AF_3, *b*) Br_2O, *c*) BrF_5, *d*) CSe_2, *e*) N_2O_4.
39. Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes: *a*) bromuro de yodo, *b*) dióxido de silicio, *c*) tricloruro de fósforo, *d*) dinitruro de tetraazufre, *e*) trifluoruro de bromo, *f*) telururo de hidrógeno, *g*) tetrafluoruro de xenón.
40. Escriba la fórmula química de los compuestos siguientes: *a*) trióxido de diboro; *b*) pentasulfuro de dinitrógeno; *c*) triyoduro de fósforo; *d*) tetrafluoruro de azufre; *e*) sulfuro de silicio; *f*) sulfuro de hidrógeno; *g*) hexóxido de tetrafósforo.

En los ejercicios 41 a 44, escriba el nombre y fórmula del compuesto o ion que representa cada modelo.
Negro = C, blanco = H, rojo = O y azul = nitrógeno.



45. Escriba la fórmula de los compuestos que se esperaría que formen los pares de iones siguientes:

	A. Br^-	B. OH^-	C. SO_4^{2-}	D. PO_4^{3-}	E. NO_3^-
1. NH_4^+		Omítalo; vea la nota			
2. Na^+					
3. Mg^{2+}					
4. Cu^{2+}					
5. Fe^{3+}					
6. Ag^+					

Nota: El compuesto NH_4OH no existe. La solución que suele etiquetarse como “NH_4OH” es amoniaco acuoso, NH_3(ac).

46. Escriba el nombre de los compuestos del ejercicio 45.
47. Escriba las ecuaciones químicas balanceadas de los procesos siguientes: *a*) El fosfato de calcio reacciona con ácido sulfúrico para dar sulfato de calcio y ácido fosfórico. *b*) El fosfato de calcio reacciona con agua que contiene dióxido de carbono disuelto para formar carbonato ácido de calcio y fosfato ácido de calcio.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

48. ▲ Escriba ecuaciones químicas balanceadas de los procesos siguientes: *a*) Cuando se calientan, el nitrógeno y el oxígeno se combinan para dar óxido de nitrógeno. *b*) El calentamiento de una mezcla de sulfuro de plomo(II) y sulfato de plomo(II) produce plomo metálico y dióxido de azufre.

Reacciones de oxidación-reducción

49. Defina y dé ejemplos de los términos siguientes: *a*) oxidación, *b*) reducción, *c*) agente oxidante, *d*) agente reductor.
50. ¿Por qué la oxidación y la reducción siempre deben ocurrir en forma simultánea en reacciones químicas?
51. Determine cuáles de las reacciones siguientes son de oxidación- reducción. En aquellas que lo son, identifique los agentes oxidante y reductor.
    a) $3Zn(s) + 2CoCl_3(ac) \longrightarrow 3ZnCl_2(ac) + 2Co(s)$
    b) $ICl(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow HCl(ac) + HIO(ac)$
    c) $3HCl(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + NOCl(g) + 2H_2O(\ell)$
    d) $Fe_2O_3(s) + 3CO(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2Fe(s) + 3CO_2(g)$
52. Determine cuáles de las reacciones siguientes son de oxidación-reducción y en aquellas que lo son, identifique los agentes oxidante y reductor.
    a) $HgCl_2(ac) + 2KI(ac) \longrightarrow HgI_2(s) + 2KCl(ac)$
    b) $4NH_3(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 6H_2O(g)$
    c) $CaCO_3(s) + 2HNO_3(ac) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + CO_2(g) + H_2O(\ell)$
    d) $PCl_3(\ell) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow 3HCl(ac) + H_3PO_3(ac)$
53. Escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares de las reacciones rédox siguientes:
    a) el aluminio reacciona con ácido sulfúrico, H_2SO_4, para dar sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3$, e hidrógeno;
    b) el nitrógeno, N_2, reacciona con hidrógeno, H_2, para dar amoniaco, NH_3;
    c) el sulfuro de zinc, ZnS, reacciona con oxígeno, O_2, para dar óxido de zinc, ZnO, y dióxido de azufre, SO_2;
    d) el carbono reacciona con ácido nítrico, HNO_3, para dar dióxido de nitrógeno (NO_2), dióxido de carbono (CO_2) y agua;
    e) el ácido sulfúrico reacciona con yoduro de hidrógeno, HI, para dar dióxido de azufre (SO_2), yodo (I_2) y agua.
54. Identifique los agentes oxidante y reductor en las reacciones de oxidación-reducción del ejercicio 53.
55. Escriba las ecuaciones iónica total y iónica neta de las reacciones rédox siguientes que tienen lugar en solución acuosa o en contacto con agua:
    a) $Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2$
    b) $2KMnO_4 + 16HCl \longrightarrow 2MnCl_2 + 2KCl + 5Cl_2 + 8H_2O$
    (*Nota*: el $MnCl_2$ es soluble en agua.)
    c) $4Zn + 10HNO_3 \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + 3H_2O$
56. Balancee las siguientes ecuaciones y después escriba las ecuaciones iónica completa y iónica neta.
    a) $Zn(s) + HCl(ac) \longrightarrow H_2(g) + ZnCl_2(ac)$
    b) $Mg(OH)_2(s) + HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(\ell)$
    c) $HNO_3(ac) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca(NO_3)_2(ac) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$
    d) $HCl(ac) + MnO_2(s) \longrightarrow MnCl_2(ac) + Cl_2(g) + H_2O(\ell)$

Reacciones de síntesis

57. Escriba las ecuaciones balanceadas de las reacciones de síntesis de los metales del grupo 1A con no metales del grupo 7A siguientes. *a*) Li y Cl_2; *b*) K y F_2; *c*) Na y I_2.
58. Escriba ecuaciones balanceadas de las reacciones de síntesis de los metales del grupo 2A con no metales del grupo 7A siguientes. *a*) Be y F_2; *b*) Ca y Br_2; *c*) Ba y Cl_2.

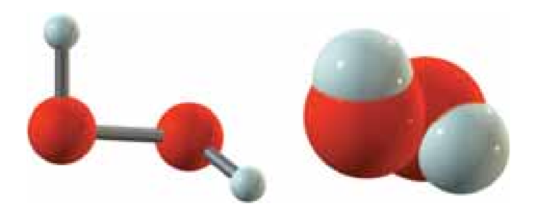
En los ejercicios 59 y 60 algunas reacciones de síntesis se describen en palabras. Escriba ecuaciones balanceadas de todas ellas y asigne el número de oxidación a los elementos diferentes de H y O.

59. *a*) El antimonio reacciona con una cantidad limitada de cloro para formar cloruro de antimonio(III). *b*) El cloruro de antimonio(III) reacciona con exceso de cloro para formar cloruro de antimonio(V). *c*) El carbono arde en una cantidad limitada de oxígeno para dar monóxido de carbono.
60. *a*) El trióxido de azufre reacciona con óxido de aluminio para dar sulfato de aluminio. *b*) El heptóxido de dicloro reacciona con agua para formar ácido perclórico. *c*) Cuando fragua el cemento, la reacción principal es la combinación del óxido de calcio con dióxido de silicio para formar silicato de calcio: $CaSiO_3$.

Reacciones de descomposición

En los ejercicios 61 y 62, escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares de las reacciones descritas en palabras y asigne el número de oxidación a todos los elementos.

61. *a*) El peróxido de hidrógeno, H_2O_2, se usa como antiséptico. La sangre causa su descomposición en agua y oxígeno. *b*) Cuando se calienta nitrato de amonio, se descompone en forma explosiva para dar óxido de dinitrógeno y vapor de agua.



Modelos del peróxido de hidrógeno

62. *a*) El "volcán del salón de clases" se prepara calentando dicromato de amonio sólido, $(NH_4)_2Cr_2O_7$, que se descompone en nitrógeno, óxido de cromo(III) y vapor de agua. *b*) A temperaturas elevadas, el nitrato de sodio (un fertilizante) forma nitrito de sodio y oxígeno.

© Charles D. Winters

Volcán de dicromato de amonio

Reacciones de desplazamiento

63. ¿Cuál de los metales siguientes desplazará al hidrógeno cuando un trozo de metal se introduzca en una solución de HCl diluido? Escriba las ecuaciones iónica total y iónica neta balanceadas de las reacciones: Zn, Cu, Sn, Al.
64. ¿Cuál de los metales siguientes desplazará al cobre de una solución acuosa de sulfato de cobre(II)? Escriba las ecuaciones iónica total y iónica neta balanceadas de las reacciones: Hg, Zn, Fe, Ni.
65. Ordene los metales del ejercicio 63 según su actividad creciente.
66. Ordene los metales del ejercicio 64 con base en el incremento de actividad.
67. ¿Cuál de los metales siguientes desplazará al hidrógeno del agua fría? Escriba las ecuaciones iónicas netas balanceadas de las reacciones: Ag, Na, Ca, Cr.
68. Ordene los metales del ejercicio 67 según su actividad creciente.
69. ¿Cuál es el orden de actividad decreciente de los halógenos?
70. Mencione cinco elementos que reaccionarán con vapor de agua, pero no con agua fría.
71. *a*) Mencione dos metales comunes: uno que *no* desplace al hidrógeno del agua y uno que *no* desplace al hidrógeno del agua ni de soluciones ácidas. *b*) Mencione dos metales comunes: uno que *desplace* al hidrógeno del agua y uno que *desplace* hidrógeno de soluciones ácidas, pero no del agua. Escriba las ecuaciones iónicas netas de las reacciones que ocurren.
72. De las reacciones de desplazamiento posibles que se muestran, ¿cuál(es) puede(n) ocurrir?
    a) $2Cl^-(ac) + Br_2(\ell) \longrightarrow 2Br^-(ac) + Cl_2(g)$
    b) $2Br^-(ac) + F_2(g) \longrightarrow 2F^-(ac) + Br_2(\ell)$
    c) $2I^-(ac) + Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl^-(ac) + I_2(s)$
    d) $2Br^-(ac) + I_2(s) \longrightarrow 2I^-(ac) + Br_2(\ell)$
73. Utilice la serie de actividad para predecir si ocurren o no las reacciones siguientes:
    a) $Cu(s) + Pt^{2+} \longrightarrow Pt(s) + Cu^{2+}$
    b) $Ni(s) + Cu^{2+} \longrightarrow Ni^{2+} + Cu(s)$
    c) $Cu(s) + 2H^+ \longrightarrow Cu^{2+} + H_2(g)$
    d) $Ni(s) + H_2O(g) \longrightarrow NiO(s) + H_2(g)$
74. Repita el ejercicio 73 para
    a) $Cd(s) + Ca^{2+} \longrightarrow Cd^{2+} + Ca(s)$
    b) $Al_2O_3(s) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 3H_2O(g)$
    c) $Zn(s) + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2(g)$
    d) $Zn(s) + Pb^{2+} \longrightarrow Zn^{2+} + Pb(s)$

Reacciones de metátesis

Los ejercicios 75 y 76 describen reacciones de precipitación *en solución acuosa*. De cada una, escriba ecuaciones balanceadas de *i*) unidades formulares, *ii*) iónica total y *iii*) iónica neta y, de ser necesario, consulte las reglas de solubilidad.

75. *a*) Las películas fotográficas en blanco y negro contienen bromuro de plata, el cual puede formarse cuando reacciona bromuro de sodio con nitrato de plata. *b*) Cuando se toma una radiografía del tracto intestinal, se emplea sulfato de bario. Éste puede prepararse por reacción de cloruro de bario con ácido sulfúrico diluido. *c*) En los sistemas de purificación del agua, las pequeñas partículas sólidas pueden "atraparse" como un precipitado de hidróxido de aluminio que se hunde al fondo del tanque de sedimentación. El sulfato de aluminio reacciona con hidróxido de calcio (de la cal) para formar hidróxido de aluminio y sulfato de calcio.
76. *a*) En su mayor parte, nuestros huesos se componen de fosfato de calcio. El cloruro de calcio reacciona con fosfato de potasio para dar fosfato de calcio y cloruro de potasio. *b*) Los compuestos de mercurio son muy venenosos. El nitrato de mercurio(II) reacciona con sulfuro de sodio para dar sulfuro de mercurio(II), muy insoluble, y nitrato de potasio. *c*) Los iones de cromo(III) son muy venenosos, los cuales pueden eliminarse de la solución por precipitación de hidróxido de cromo(III) muy insoluble. El cloruro de cromo(III) reacciona con hidróxido de calcio para formar hidróxido de cromo(III) y cloruro de calcio.

En los ejercicios 77 a 80, escriba ecuaciones balanceadas de *i*) unidades formulares, *ii*) iónica total y *iii*) iónica neta de las reacciones que tienen lugar entre el ácido y la base. Considere que todas las reacciones ocurren en agua o en contacto con ella.

77. *a*) ácido clorhídrico + hidróxido de calcio
    b) ácido sulfúrico diluido + hidróxido de estroncio
    c) ácido perclórico + amoniaco acuoso
78. *a*)ácido acético + hidróxido de potasio
    b) ácido sulfuroso + hidróxido de sodio
    c) ácido fluorhídrico + hidróxido de sodio
79. ▲ *a*) hidróxido de potasio + ácido sulfhídrico
    b) hidróxido de potasio + ácido clorhídrico
    c) hidróxido de plomo(II) + ácido sulfhídrico

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

80. *a*) hidróxido de litio + ácido sulfúrico
b) hidróxido de calcio + ácido fosfórico
c) hidróxido de cobre(II) + ácido nítrico

En los ejercicios 81 a 84 escriba las ecuaciones balanceadas de *i*) unidades formulares, *ii*) iónica total y *iii*) iónica neta de las reacciones de un ácido y una base que producirán las sales indicadas.

81. *a*) cloruro de potasio, *b*) nitrato de sodio, *c*) sulfato de bario
82. *a*) perclorato de calcio, *b*) sulfito de amonio, *c*) acetato de cobre(II)
83. ▲ *a*) carbonato de sodio, *b*) carbonato de bario, *c*) acetato de níquel(II)
84. ▲ *a*) sulfuro de sodio, *b*) fosfato de aluminio, *c*) carbonato de plomo(II)
85. *a*) Proponga una definición de sales, como un tipo de compuestos, con base en la manera en que se formaron. Dé un ejemplo, en forma de ecuación química, que presente su definición de sales.
86. A partir de la fórmula de una sal podemos indicar la manera en que se produjo. Escriba una ecuación química balanceada para producir las sales siguientes: *a*) nitrato de magnesio, *b*) sulfito de aluminio, *c*) carbonato de potasio, *d*) clorato de zinc, *e*) acetato de litio.
87. El hidróxido de magnesio es un material gelatinoso que se genera en algunas plantas de tratamiento de aguas a causa de la presencia de iones magnesio en el agua. *a*) Escriba la ecuación química de la reacción de ácido clorhídrico con hidróxido de magnesio. *b*) Explique cuál es la fuerza impulsora para que esta reacción sea completa.

Reacciones de precipitación

88. Una prueba común para detectar la presencia de iones cloruro es la formación de un precipitado blanco pesado cuando se agrega una solución de nitrato de plata. *a*) Escriba la ecuación química balanceada de la formación del cloruro de plata cuando se mezclan soluciones de nitrato de plata y cloruro de calcio. *b*) Explique por qué esta reacción es completa.
89. Con base en las reglas de solubilidad de la tabla 6.4, ¿cómo podría escribir en forma de ecuación iónica total la fórmula de las sustancias siguientes? *a*) $PbSO_4$, *b*) $Na(CH_3COO)$, *c*) Na_2CO_3, *d*) MnS, *e*) $BaCl_2$.
90. Repita el mismo procedimiento del ejercicio 89 para las sustancias siguientes: *a*) $(NH_4)_2SO_4$, *b*) NaBr, *c*) $SrCl_2$, *d*) MgF_2, *e*) Na_2CO_3.

Consulte las reglas de solubilidad de la tabla 6.4. Clasifique los compuestos de los ejercicios 91 a 94 como solubles, moderadamente solubles o insolubles en agua.

91. *a*) $NaClO_4$, *b*) AgCl, *c*) $Pb(NO_3)_2$, *d*) KOH, *e*) $CaSO_4$
92. *a*) $BaSO_4$, *b*) $Al(NO_3)_3$, *c*) CuS, *d*) Na_3AsO_4, *e*) $Ca(CH_3COO)_2$
93. *a*) $Fe(NO_3)_3$, *b*) $Hg(CH_3COO)_2$, *c*) $BeCl_2$, *d*) $CuSO_4$, *e*) $CaCO_3$
94. *a*) $KClO_3$, *b*) NH_4Cl, *c*) NH_3, *d*) HNO_2, *e*) PbS

En los ejercicios 95 y 96, escriba ecuaciones balanceadas de *i*) unidades formulares, *ii*) iónica total y *iii*) iónica neta de las reacciones que ocurren cuando se mezclan *soluciones acuosas* de los compuestos.

95. *a*) $Ba(NO_3)_2 + K_2CO_3 \longrightarrow$
b) $NaOH + NiCl_2 \longrightarrow$
c) $Al_2(SO_4)_3 + NaOH \longrightarrow$

96. *a*) $MnCl_2(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow$
b) $Na_2CO_3(ac) + ZnCl_2(ac) \longrightarrow$
c) $K_2CO_3(ac) + HClO_4(ac) \longrightarrow$
97. Los siguientes pares de compuestos son solubles en agua. Prediga si se forma un precipitado cuando se mezclan soluciones de los dos y, de ser así, identifique el compuesto que precipita. *a*) $Pb(NO_3)_2$, NaI; *b*) $Ba(NO_3)_2$, KCl; *c*) $(NH_4)_2S$, $AgNO_3$.
98. Clasifique cada una de las siguientes reacciones de intercambio como reacciones ácido-base, reacciones de precipitación o reacciones con formación de gas. Prediga los productos de la reacción y balancee la ecuación completa.
a) $MnCl_2(ac) + Na_2S(ac) \longrightarrow$
b) $Na_2CO_3(ac) + ZnCl_2(ac) \longrightarrow$
c) $K_2CO_3(ac) + HClO_4(ac) \longrightarrow$

Identificación de los tipos de reacción

Las reacciones siguientes corresponden a los ejercicios 99 a 109.

a) $H_2SO_4(ac) + 2KOH(ac) \longrightarrow K_2SO_4(ac) + 2H_2O(\ell)$
b) $2Rb(s) + Br_2(\ell) \xrightarrow{\text{calor}} 2RbBr(s)$
c) $2KI(ac) + F_2(g) \longrightarrow 2KF(ac) + I_2(s)$
d) $CaO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaSiO_3(s)$
e) $S(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} SO_2(g)$
f) $BaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} BaO(s) + CO_2(g)$
g) $HgS(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} Hg(\ell) + SO_2(g)$
h) $AgNO_3(ac) + HCl(ac) \longrightarrow AgCl(s) + HNO_3(ac)$
i) $Pb(s) + 2HBr(ac) \longrightarrow PbBr_2(s) + H_2(g)$
j) $2HI(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow I_2(s) + 2H_2O(\ell)$
k) $RbOH(ac) + HNO_3(ac) \longrightarrow RbNO_3(ac) + H_2O(\ell)$
l) $N_2O_5(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2HNO_3(ac)$
m) $H_2O(g) + CO(g) \xrightarrow{\text{calor}} H_2(g) + CO_2(g)$
n) $MgO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Mg(OH)_2(s)$
o) $PbSO_4(s) + PbS(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2Pb(s) + 2SO_2(g)$

99. Identifique las reacciones de precipitación.
100. Identifique las reacciones ácido-base.
101. Identifique las reacciones de oxidación-reducción.
102. Identifique el agente oxidante y el agente reductor en las reacciones de oxidación-reducción.
103. Identifique las reacciones de desplazamiento.
104. Identifique las reacciones de metátesis.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

105. Identifique las reacciones de síntesis.

106. Identifique las reacciones de descomposición.

107. Identifique las reacciones con formación de gases.

108. *a*) Identifique las reacciones de oxidación-reducción que forman productos gaseosos e indique si pueden clasificarse como reacciones con formación de gases. *b*) ¿Algunas de éstas también cumplen con la definición de reacciones con formación de gases? ¿Por qué?

109. *a*) ¿Algunas de estas reacciones pertenecen a más de un tipo de reacción? ¿Cuáles son? *b*) ¿Algunas de estas reacciones no pertenecen a los tipos de reacciones que hemos estudiado? ¿Por qué?

110. Prediga si se formará o no un sólido cuando mezclamos lo siguiente; identifique todo producto sólido por su nombre e identifique el tipo de reacción: *a*) solución de nitrato de cobre(II) y magnesio metálico, *b*) soluciones de nitrato de bario y fosfato de sodio, *c*) solución de acetato de calcio con aluminio metálico, *d*) soluciones de nitrato de plata y yoduro de sodio.

111. Prediga si se formará o no un sólido cuando mezclemos lo siguiente; identifique todo producto sólido por su nombre y fórmula: *a*) soluciones de permanganato de potasio y fosfato de sodio, *b*) carbonato de litio y nitrato de cadmio, *c*) fluoruro estannoso y cloruro de bismuto, *d*) soluciones de sulfato de estroncio y cloruro de bario.

Ejercicios conceptuales

112. Los enunciados siguientes son incorrectos. Explique la equivocación. *a*) Una solución de CH_3COOH 1.2 *M* es un ácido más fuerte que una solución de CH_3COOH 0.12 *M*. *b*) La sal que se produce por neutralización de ácido nítrico con hidróxido de potasio es KNO_4. *c*) El níquel reacciona con una solución de HCl, pero no con vapor de agua para dar hidrógeno y ion níquel en solución. El magnesio reacciona con vapor de agua para dar hidrógeno y iones magnesio. Por lo tanto, el níquel es más activo que el magnesio.

113. Determine el estado de oxidación del bromo en cada uno de los siguientes : *a*) Br_2; *b*) Br^-; *c*) KBr; *d*) BrCl; *e*) PBr_5; *f*) BrO_3^-. ¿En cuáles de estas especies es igual la carga del bromo a su número de oxidación.

114. ¿Cuál de los siguientes tipos de reacciones es *siempre* una reacción de oxidación-reducción: combinación, descomposición, desplazamiento y metátesis? ¿Cuál de estos tipos de reacciones no es *nunca* una reacción de oxidación-reducción?

Como hemos visto, dos sustancias pueden reaccionar para formar productos distintos cuando se mezclan en proporciones diferentes en condiciones distintas. En los ejercicios 115 y 116, escriba las ecuaciones balanceadas de las reacciones en palabras. Asigne los números de oxidación.

115. *a*) El etano arde en exceso de aire para dar dióxido de carbono y agua. *b*) El etano arde en una cantidad limitada de aire para formar monóxido de carbono y agua. *c*) El etano arde (en forma muy deficiente) en una cantidad muy limitada de aire para dar carbón y agua.

116. *a*) El butano (C_4H_{10}) arde en exceso de aire para dar dióxido de carbono y agua. *b*) El butano arde en una cantidad limitada de aire para formar monóxido de carbono y agua. *c*) Cuando se calienta en presencia de *muy poco* aire, el butano se “fragmenta” formando acetileno (C_2H_2), monóxido de carbono e hidrógeno.

117. El fosfato de calcio es el componente que da rigidez a los huesos humanos. La precipitación radiactiva causada por una bomba nuclear puede tener estroncio−90 radiactivo; estos dos hechos están muy relacionados cuando se considera la salud humana. Explique por qué.

118. La caliza es el componente fundamental del mineral calcita, que es carbonato de calcio. Un depósito muy semejante llamado piedra dolomítica se compone de manera fundamental del mineral dolomita: una sustancia que contiene iones carbonato y una mezcla de iones calcio y magnesio. *a*) ¿Es ésta una mezcla sorprendente de iones? Dé una explicación con base en la tabla periódica. *b*) Una prueba para identificar caliza es agregar ácido clorhídrico diluido en frío, el cual provoca una rápida formación de burbujas. ¿Qué causa estas burbujas?

Alpes dolomíticos de Italia

119. Las ecuaciones químicas pueden interpretarse a nivel de partículas (átomos, moléculas, iones) o a nivel molar (moles de reactivos y productos). Escriba enunciados para describir la combustión de propano a nivel de partículas y a nivel molar.

$$2C_3H_8(g) + 10O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 8H_2O(\ell)$$

120. Escriba enunciados en palabras para describir la reacción siguiente a nivel de partículas y a nivel molar:

$$P_4(s) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4PCl_3(\ell).$$

121. Cuando los pares de reactivos siguientes se combinan en un vaso de precipitados: *a*) describa en palabras qué podría haber en el vaso antes y después de que ocurra alguna reacción; *b*) utilice círculos diferentes para representar átomos, moléculas y iones y dibuje un diagrama a nanoescala (a nivel de partículas) de lo que podría parecer el contenido y *c*) escriba una ecuación química de las reacciones que pueden ocurrir.

LiCl(ac)	y	$AgNO_3$(ac)
NaOH(ac)	y	HCl(ac)
$CaCO_3$(s)	y	HCl(ac)
Na_2CO_3(ac)	y	$Ca(OH)_2$(ac)

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

122. El ácido nítrico reacciona con el hidróxido de estroncio para producir nitrato de estroncio soluble y agua. Escriba la ecuación formular unitaria balanceada, la ecuación iónica total y la ecuación iónica neta para esta reacción. El ácido sulfúrico reacciona con el hidróxido de rubidio para producir sulfato de rubidio soluble y agua. Escriba las ecuaciones formular unitaria balanceada, iónica total y iónica neta para esta reacción. ¿Qué tienen en común las ecuaciones iónicas netas para estas dos reacciones?

123. Suponga que se mezclan soluciones de acetato de magnesio y sulfuro de potasio. Si ocurre una reacción, los productos serían sulfuro de magnesio y acetato de potasio, ambos solubles. Escriba las ecuaciones formular unitaria balanceada, iónica total y iónica neta para esta reacción. ¿Se obtiene la misma ecuación iónica neta que la que se obtuvo en el ejercicio 122? Explique su hallazgo.

124. Explique cómo prepararía sulfato de bario por medio de *a*) una reacción ácido-base, *b*) una reacción de precipitación y *c*) una reacción con formación de gas. Los materiales con los que debe empezar son $BaCO_3$, $Ba(OH)_2$, Na_2SO_4 y H_2SO_4.

125. Cuando se disuelve ácido acético, CH_3COOH, en agua, el 0.5% de las moléculas de ácido acético se ionizan:

$$CH_3COOH(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

El vinagre estándar tiene el 5.0% de ácido acético en masa. Dibuje modelos que ejemplifiquen los componentes del vinagre (incluya un modelo para el agua). Dado que la densidad del vinagre es de 1.01 g/mL, calcule la masa de 1.0 L de vinagre. ¿Qué masas de ácido acético y de agua están presentes? Convierta a moles la masa de ácido acético. Dado que el 0.50% del ácido acético se ioniza, ¿cuántos moles de ion hidrógeno y de ion acetato se producen? Calcule la molaridad del ácido y de cada uno de los iones. Convierta a moles la masa del agua. ¿Cuál es la concentración molar del agua? ¿Cuál componente de la solución tiene la concentración más alta?

126. Algunos tipos de reacciones químicas suelen representarse por ecuaciones generales que no representan a ninguna sustancia específica o reacción, pero que ejemplifican las características clave que son comunes para cada tipo de reacción. ¿Qué tipo de reacción se podría representar por cada una de las siguientes ecuaciones generales?

a) $AB + CD \longrightarrow AD + CB$, *b*) $AB \longrightarrow A + B$, *c*) $A + BC \longrightarrow AC + B$, y *d*) $A + B \longrightarrow AB$?

Construyendo su conocimiento

127. El óxido de magnesio, que se vende en forma de tabletas o de suspensión acuosa llamada "leche de magnesia", es un antiácido comercial común. ¿Qué volumen, en mililitros, de jugo gástrico fresco, cuya acidez corresponde a HCl 0.17 *M*, podría ser neutralizado con 104 mg de óxido de magnesio?

$$MgO(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) + H_2O(\ell)$$

Leche de magnesia

128. ¿Cuántas moles de oxígeno pueden obtenerse por descomposición de 24.0 g de cada reactivo en las reacciones siguientes?

a) $2KClO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2KCl(s) + 3O_2(g)$

b) $2H_2O_2(ac) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$

c) $2HgO(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2Hg(\ell) + O_2(g)$

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

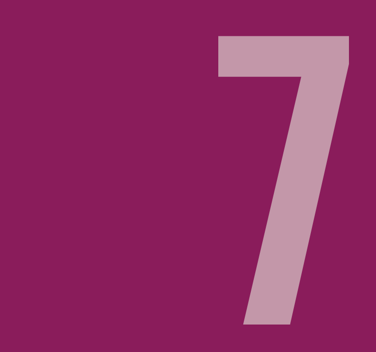
129. Vaya a **http:// www.nist.gov** y seleccione "General Information" ("Información general").
a) ¿Qué significa NIST?
b) ¿Cuál es la misión del NIST?

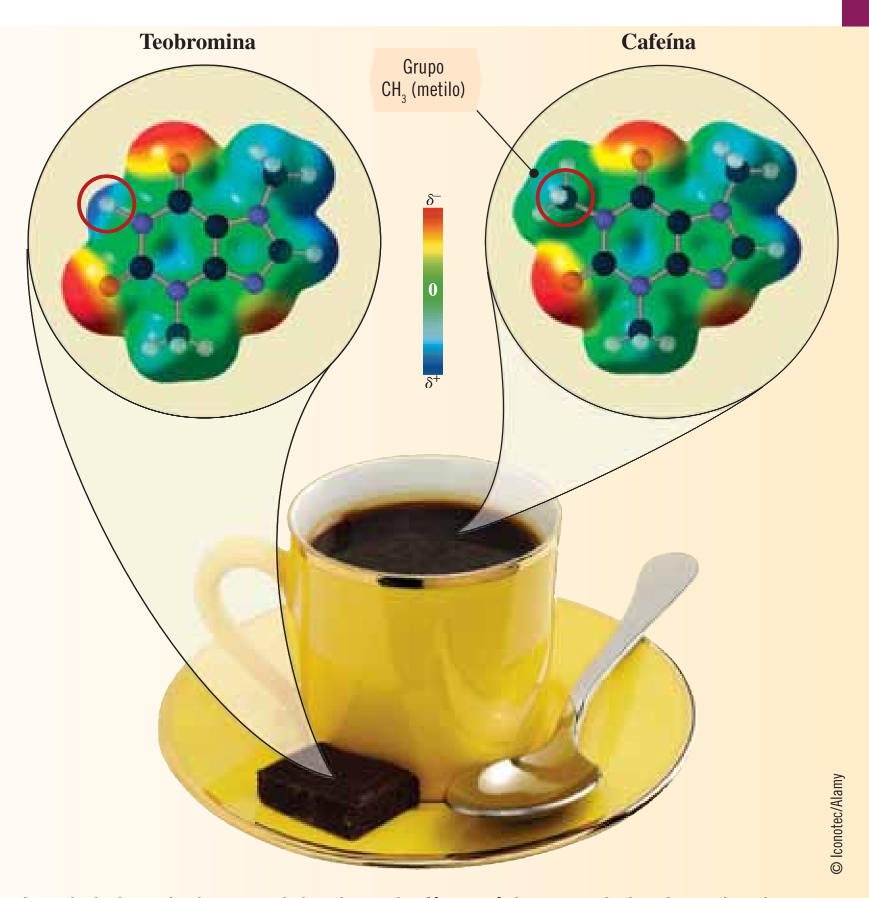
130. Vaya a **http://www.nrc.gov** y entonces seleccione "Who we are" (Quiénes somos).
a) ¿Qué significa NRC?
b) ¿Cuál es la misión del NRC?

131. En el *Índice Merck* (*Merck Index*) y en varios sitios de Internet podemos encontrar la descripción de compuestos grandes y pequeños que utilizan términos que por lo general no encontramos en libros de química general. Entre estos términos podemos mencionar: acidulante, astringente, diurético y expectorante. Describa estas cuatro propiedades.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Enlace químico





Los principales estimulantes en el chocolate y el café son químicos muy relacionados: teobromina y cafeína, respectivamente. La diferencia estructural está circulada en los dos dibujos moleculares. La teobromina es un estimulante más suave que dura más que la cafeína y que tiene un efecto mejorador del estado de ánimo.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Escribir representaciones de puntos de Lewis de los átomos
- Predecir si el enlace entre elementos especificados será en esencia iónico, covalente no-polar o covalente polar
- Comparar y contrastar las características de compuestos iónicos y covalentes
- Describir la manera en que las propiedades de los compuestos dependen del tipo de enlace
- Describir la manera en que los elementos forman enlaces por transferencia de electrones (enlace iónico)
- Describir las relaciones energéticas de los compuestos iónicos
- Predecir la fórmula de compuestos iónicos
- Describir la manera en que los elementos forman enlaces compartiendo electrones (enlace covalente)
- Escribir fórmulas de guiones y puntos de Lewis de moléculas y iones poliatómicos
- Distinguir las excepciones de la regla del octeto
- Escribir la carga formal de los átomos de estructuras covalentes
- Describir la resonancia y saber cuándo escribir estructuras resonantes y cómo hacerlo
- Relacionar la naturaleza del enlace con las diferencias de electronegatividad

El **enlace químico** se refiere a las fuerzas de atracción que mantienen unidos a los átomos en los compuestos. Existen dos tipos principales de enlace: 1) El **enlace iónico** es el resultado de la *transferencia* neta de uno o más electrones de un átomo o grupo de átomos a otro y de las interacciones electrostáticas entre *cationes* y *aniones* que se forman. 2) El **enlace covalente** resulta de la *compartición* de uno o más pares de electrones entre dos átomos. Estos dos tipos de enlace representan los dos extremos; todos los enlaces entre átomos de elementos distintos tienen al menos cierto grado de carácter tanto iónico como covalente. Los compuestos que poseen enlaces iónicos en forma predominante reciben el nombre de **compuestos iónicos**. Los compuestos que se mantienen unidos por enlaces covalentes se llaman **compuestos covalentes**. Algunas propiedades generales asociadas con compuestos iónicos y covalentes se resumen en la siguiente lista.

Compuestos iónicos

1. Son sólidos con altos puntos de fusión (típicamente > 400 °C).
2. Muchos son solubles en solventes polares como el agua.
3. Casi todos son insolubles en solventes no polares, como hexano, C_6H_{14}, y tetracloruro de carbono, CCl_4.
4. Los compuestos iónicos en estado líquido son buenos conductores de la electricidad porque tienen partículas cargadas (iones) móviles.
5. Las soluciones acuosas son buenas conductoras de la electricidad porque tienen partículas cargadas (iones) móviles.
6. Suelen formarse entre dos elementos con electronegatividad muy diferente, de ordinario un metal y un no metal.

Compuestos covalentes

1. Son gases, líquidos o sólidos de bajo punto de fusión (típicamente < 300 °C).
2. Muchos son insolubles en solventes polares.
3. Casi todos son solubles en solventes no polares, como hexano, C_6H_{14}, y tetracloruro de carbono, CCl_4.
4. Los compuestos covalentes en estado líquido no conducen la electricidad.
5. Las soluciones acuosas *suelen* ser malas conductoras de la electricidad porque la mayoría no poseen partículas cargadas.
6. Suelen formarse entre dos elementos con electronegatividad semejante, de ordinario no metales.

▶ Al estudiar los capítulos 7 y 8 es necesario que recuerde las semejanzas periódicas que aprendió en los capítulos 5 y 6. Lo que aprenda sobre el enlace de un elemento suele aplicarse a los otros elementos de la misma columna de la tabla periódica, sin variaciones de importancia.

▶ En la sección 7.10 se hace la distinción entre las moléculas polares y las no polares.

▶ Como se vio en la sección 6.1, las soluciones acuosas de algunos compuestos covalentes conducen la electricidad porque reaccionan en cierto grado con el agua para formar iones.

7.1 Fórmulas de puntos de Lewis de los átomos

El número y la distribución de electrones en las capas más externas de los átomos determinan las propiedades químicas y físicas de los elementos, así como del tipo de enlace químico que forman. Escribimos **fórmulas de Lewis** (a veces llamadas **fórmulas de puntos de Lewis** o **representaciones de puntos de Lewis**) como un método gráfico para seguir la pista de estos "electrones importantes desde el punto de vista químico". Ahora presentamos este método

Tabla 7.1 Fórmula de puntos de Lewis de los átomos de los elementos representativos

Grupo	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
Número de electrones de la capa de valencia	1	2	3	4	5	6	7	8 *(excepto He)*
Periodo 1	H·							He:
Periodo 2	Li·	Be:	B·	C·	·N·	·O:	·F:	:Ne:
Periodo 3	Na·	Mg:	Al·	Si·	·P·	·S:	·Cl:	:Ar:
Periodo 4	K·	Ca:	Ga·	Ge·	·As·	·Se:	·Br:	:Kr:
Periodo 5	Rb·	Sr:	In·	Sn·	·Sb·	·Te:	·I:	:Xe:
Periodo 6	Cs·	Ba:	Tl·	Pb·	·Bi·	·Po:	·At:	:Rn:
Periodo 7	Fr·	Ra:						

▶ En los elementos de los grupos A, el número de electrones de valencia (puntos en las fórmulas de Lewis) del átomo *neutro* es igual al número de grupo. Excepción: He (dos electrones de valencia).

aplicado a los átomos de los elementos; en nuestra discusión del enlace químico utilizaremos estas fórmulas de átomos, moléculas y iones.

En el enlace químico sólo participan los electrones de valencia, que suelen ser los electrones de las capas más externas ocupadas. En las representaciones de puntos de Lewis, sólo los electrones de los orbitales *s* y *p* más externos ocupados se muestran como puntos. En la tabla 7.1 se muestran las fórmulas de puntos de Lewis de los átomos de los elementos representativos. Todos los elementos de un grupo dado tienen la misma configuración electrónica en la capa más externa. El lado del símbolo del átomo en el que se escriben los puntos es un poco arbitrario; sin embargo, representaremos un par electrónico con un par de puntos y un electrón desapareado con un solo punto. Estas fórmulas no son útiles para los compuestos de metales de transición, los lantánidos y los actínidos, debido a que necesitaríamos usar un gran número de puntos.

▶ Por ejemplo, la configuración electrónica del Al es [Ar]$3s^2 3p^1$. Los tres puntos de la fórmula de puntos de Lewis del Al representan dos electrones *s* (el par de puntos) y el electrón *p* (el punto simple) luego de la configuración del gas noble.

Enlace iónico

7.2 Formación de compuestos iónicos

El primer tipo de enlace que describiremos es el enlace iónico. Recordaremos (sección 2.2) que un **ion** es un átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. Un ion en el que un átomo o grupo de átomos posee menos electrones que protones tiene carga positiva y recibe el nombre de **catión**; uno que posee más electrones que protones tiene carga negativa y se llama **anión**. Un ion que consta de un solo átomo se describe como **ion monoatómico**; por ejemplo, el ion cloruro, Cl^-, y el ion magnesio, Mg^{2+}. Un ion que tiene más de un átomo recibe el nombre de **ion poliatómico**; por ejemplo, ion amonio, NH_4^+, ion hidróxido, OH^-, y ion sulfato, SO_4^{2-}. Los átomos de un ion poliatómico están unidos por enlaces covalentes. En esta sección estudiaremos cómo pueden formarse estos iones a partir de átomos individuales. Los iones poliatómicos se estudiarán junto con otras especies unidas en forma covalente.

Las propiedades físicas y químicas de un ion son completamente distintas de las del átomo del que se derivan; por ejemplo, un átomo de Na y un ion Na^+ poseen propiedades químicas muy diferentes. Es importante seguir los cambios y los estados de oxidación.

El **enlace iónico** es la atracción de un gran número de iones con cargas opuestas (cationes y aniones) para formar un sólido. Dicho compuesto sólido recibe el nombre de *sólido iónico*.

Como lo sugieren nuestras discusiones previas sobre energía de ionización, electronegatividad y afinidad electrónica, el enlace iónico puede formarse con facilidad cuando los elementos que tienen baja electronegatividad y baja energía de ionización (metales) reaccionan con ele-

© Charles D. Winters

El sodio recién cortado tiene lustre metálico y casi después de cortarlo su superficie metálica se vuelve blanca a medida que reacciona con el aire.

mentos que tienen alta electronegatividad y afinidad electrónica muy negativa (no metales). Muchos metales se *oxidan* con facilidad (esto es, pierden electrones para formar cationes), y muchos no metales se *reducen* con facilidad (es decir, ganan electrones para formar aniones).

> Cuando la diferencia de electronegatividad, Δ(EN), entre dos elementos es grande, como en un metal y un no metal, es probable que los elementos formen un compuesto por medio de un enlace iónico (transferencia de electrones).

Describiremos algunas combinaciones de metales con no metales para formar compuestos iónicos.

Metales del grupo 1A (metales alcalinos) y no metales del grupo 7A (halógenos)

Considere la reacción de sodio (un metal del grupo 1A) con cloro (un no metal del grupo 7A). El sodio es un metal blando plateado (p. f. = 98 °C) y el cloro a temperatura ambiente es un gas corrosivo verde amarillento. Tanto el sodio como el cloro reaccionan con el agua; el sodio lo hace vigorosamente. En contraste, el cloruro de sodio es un sólido blanco (p. f. = 801 °C) que se disuelve en agua sin reaccionar, con ligera absorción de calor. Podemos representar esta reacción de formación como

$$\underset{\text{cloro}}{2Na(s)} + \underset{\text{sodio}}{Cl_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{cloruro de sodio}}{2NaCl(s)}$$

Se puede entender mejor esta reacción mostrando la configuración electrónica de todas las especies. Por simplicidad, se ha representado al cloro como átomos individuales y no como una molécula.

$$\left.\begin{matrix} Na & [Ne] & \underset{3s}{\uparrow} & \\ Cl & [Ne] & \underset{3s}{\uparrow\downarrow} & \underset{3p}{\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow} \end{matrix}\right\} \longrightarrow \left\{\begin{matrix} Na^{+} & [Ne] & & & \text{pérdida de } 1e^{-} \\ Cl^{-} & [Ne] & \underset{3s}{\uparrow\downarrow} & \underset{3p}{\uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow\ \uparrow\downarrow} & \text{ganancia de } 1e^{-} \end{matrix}\right.$$

► Las especies *isoelectrónicas* tienen igual número de electrones (consulte la sección 5.5). Algunas especies isoelectrónicas:

O^{2-}	8 protones	10 electrones
F^{-}	9 protones	10 electrones
Ne	10 protones	10 electrones
Na^{+}	11 protones	10 electrones
Mg_2^{+}	12 protones	10 electrones

En esta reacción, cada átomo de Na pierde un electrón para dar iones Na^{+}, los cuales sólo tienen 10 electrones, los mismos que el neón, gas noble que le *precede*. Decimos que los iones sodio tienen la estructura electrónica de gas noble del neón: el Na^{+} es *isoelectrónico* con el Ne. En contraste, cada átomo de cloro gana un electrón para dar iones cloruro, Cl^{-}, el cual tiene 18 electrones. Este número es igual al del gas noble *siguiente*, argón; el Cl^{-} es *isoelectrónico* con el Ar. Estos procesos pueden representarse en forma abreviada como

$$Na \longrightarrow Na^{+} + e^{-} \qquad \text{y} \qquad Cl + e^{-} \longrightarrow Cl^{-}$$

La pérdida de electrones es *oxidación* (sección 6.5). Los átomos de Na se *oxidan* para formar iones Na^{+}. La ganancia de electrones es *reducción* (sección 6.5). Los átomos de Cl se *reducen* para formar los iones Cl^{-}.

© Charles D. Winters

Algunos compuestos iónicos (en el sentido de las manecillas del reloj en el frente a la derecha): cloruro de sodio (NaCl, *blanco*); sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, *azul*); cloruro de níquel(II) hexahidratado ($NiCl_2 \cdot 6H_2O$, *verde*); dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, *naranja*); cloruro de cobalto(II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, *rojo*). Se muestra una mol de sustancia.

A casi todos los compuestos iónicos se aplican observaciones similares cuando se forman en reacciones entre *metales representativos y no metales representativos.*

Podemos usar fórmulas de puntos de Lewis (sección 7.1) para representar la reacción.

$$\text{Na}\cdot + :\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}\cdot \longrightarrow \text{Na}^+[:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}}:]^-$$

Los iones Na^+ y Cl^- sólo pueden estar presentes en proporción 1:1 en el compuesto cloruro de sodio, de modo que la fórmula debe ser NaCl. Predecimos la misma fórmula con base en el hecho de que cada átomo de Na sólo puede perder un electrón de su capa más externa ocupada y cada átomo de Cl sólo necesita un electrón para ocupar por completo sus orbitales *p* más externos.

La fórmula química NaCl no indica de manera explícita la naturaleza iónica del compuesto, sólo la proporción de iones. Por otra parte, no siempre se dispone de los valores de electronegatividad; por lo tanto, debemos aprender a reconocer, a partir de la posición de los elementos en la tabla periódica y las tendencias que se conocen de la electronegatividad, si la diferencia de electronegatividad es lo suficientemente grande para favorecer la formación de enlaces iónicos.

Mientras más alejados estén dos elementos de los grupos A en la tabla periódica, tanto más iónicos serán los enlaces que formen.

► Los gases nobles y el hidrógeno se excluyen de esta generalización.

La diferencia máxima de electronegatividad se observa entre la parte inferior izquierda y la parte superior derecha; por ejemplo, el CsF (Δ[EN] = 3.2) es más iónico que el LiI (Δ[EN] = 1.5).

Todos los metales del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs) reaccionan con los elementos del grupo 7A (F, Cl, Br, I) para formar compuestos iónicos de fórmula general *MX*. Todos los iones resultantes, M^+ y X^-, tienen configuración de gas noble. Una vez que entendamos el enlace de uno de los miembros de un grupo (columna) de la tabla periódica, sabremos mucho acerca de los demás miembros de la familia. La combinación de cada uno de los cinco metales alcalinos comunes con cada uno de los cuatro halógenos comunes da un total de $5 \times 4 = 20$ compuestos posibles. La explicación del NaCl que se presenta aquí se aplica a los otros 19 de estos compuestos.

► Las fórmulas de algunos de ellos son

LiF	LiCl	LiBr	LiI
NaF	NaCl	NaBr	NaI
KF	KCl	KBr	KI

Tener todos los iones positivos y negativos aislados sólo es posible a una energía mucho mayor en comparación con la de los elementos de los que se forman. La sola formación de iones no es suficiente para explicar la formación de compuestos iónicos; algún otro factor favorable debe permitir dar una explicación de la estabilidad observada de estos compuestos. Debido a la carga opuesta del Na^+ y del Cl^-, se genera una fuerza de atracción. Según la ley de Coulomb, la fuerza de atracción, *F*, entre dos partículas con carga opuesta, de magnitudes q^+ y q^-, es directamente proporcional al producto de las cargas e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia de separación de sus centros, *d*.

La ley de Coulomb es $F \propto \dfrac{q^+q^-}{d^2}$.

► El símbolo $\propto$ significa "es proporcional a".

Así, mientras más grande sea la carga de los iones y menor sea su tamaño, tanto más fuerte es el enlace iónico que se forma. Desde luego, los iones con carga igual se repelen entre sí, de modo que la distancia de separación entre los iones de sólidos iónicos será aquella a la que la atracción exceda a la repulsión en gran magnitud.

La energía asociada con la atracción de iones gaseosos separados tanto positivos como negativos para formar un sólido iónico es la *energía reticular cristalina* del sólido. Esta energía es de −789 kJ/mol en el caso del NaCl; esto es, la energía de una mol de NaCl sólido es 789 kJ menor (*más estable*) que una mol de iones Na^+ aislados y una mol de iones Cl^- aislados. También podríamos decir que se requieren 789 kJ de energía para separar una mol de NaCl sólido en sus iones gaseosos aislados; por lo tanto, la estabilidad de los compuestos iónicos se debe a la interacción del costo de energía de formación de un ion y a la energía pagada por la energía reticular cristalina. La mejor transacción de ordinario proviene cuando los iones monoatómicos de los elementos representativos adquieren configuración de gas noble. Estas ideas se amplían un poco más en la "Introducción a las relaciones energéticas del enlace iónico" en la pagina 256.

► Aunque el nombre común para el NaCl es "sal", muchos químicos utilizan el término sal para referirse a compuestos iónicos de una forma más genérica.

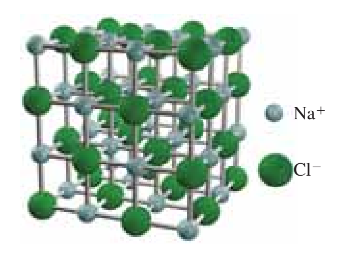


Figura 7.1 Representación de la estructura cristalina del NaCl. Cada ion Cl^- (*verde*) está rodeado por seis iones sodio y cada ion Na^+ (*gris*) está rodeado por seis iones cloruro. Todo cristal de NaCl comprende billones de iones en la distribución que se muestra. En la realidad, los iones adyacentes están en contacto inmediato. En este dibujo, la estructura se amplió para mostrar el ordenamiento espacial de los iones y las líneas *no* representan enlaces covalentes. Compare este dibujo con el de la figura 2.2, un modelo compacto de la estructura del NaCl.

▶ Aunque los óxidos de los demás metales del grupo 1A se preparan por métodos distintos, la formación de los compuestos entre los metales del grupo 1A (Li, Na, K, Rb, Cs) y los no metales del grupo 6A (O, S, Se, Te, Po) puede describirse de manera semejante.

▶ Cada átomo de litio tiene 1 e^- en su capa de valencia, uno más que la configuración de gas noble, [He]. Cada átomo de O tiene 6 e^- en su capa de valencia y necesita 2 e^- más para adquirir la configuración de gas noble [Ne]. Los iones Li^+ se forman por oxidación de átomos de Li y los iones O^{2-} se forman por reducción de átomos de O.

En la figura 7.1 se muestra la estructura de la sal común, cloruro de sodio (NaCl). Al igual que los demás compuestos iónicos sencillos, el NaCl(s) existe como una red extendida de iones positivos y negativos, Na^+ y Cl^-, y no existen moléculas distinguibles de sustancias solidas iónicas, de modo que nos referiremos a éstas como *unidades formulares* (consulte la sección 2.2) en lugar de moléculas. Las fuerzas que mantienen unidas a las partículas de un sólido iónico son muy fuertes; con esto se explica por qué estas sustancias tienen puntos de fusión y ebullición muy altos (un tema que se estudiará con más detalle en el capítulo 13). Cuando un compuesto iónico se funde o se disuelve en agua, sus partículas cargadas se mueven con libertad en un campo eléctrico, de tal modo que el líquido exhibe una conductividad eléctrica muy grande (sección 6.1, parte 1).

Podemos representar la reacción general de los metales 1A con los elementos 7A como sigue:

$$2M(s) + X_2 \rightarrow 2MX(s) \qquad M = Li, Na, K, Rb, Cs;\; X = F, Cl, Br, I$$

La representación de puntos de Lewis de la reacción generalizada es

$$2M\cdot + :\ddot{\underset{..}{X}}:\ddot{\underset{..}{X}}: \longrightarrow 2\left(M^+\left[:\ddot{\underset{..}{X}}:\right]^-\right)$$

Metales del grupo 1A y no metales del grupo 6A

A continuación consideraremos la reacción del litio (grupo 1A) con oxígeno (grupo 6A) para producir óxido de litio, un compuesto iónico sólido (p. f. > 1700 °C). Podemos representar la reacción como

$$\underset{\text{litio}}{4Li(s)} + \underset{\text{oxígeno}}{O_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{óxido de litio}}{2Li_2O(s)}$$

La fórmula del óxido de litio, Li_2O, indica que dos átomos de litio se combinan con un átomo de oxígeno. Si examinamos la estructura de los átomos antes de reaccionar, podemos ver la razón de esta proporción

Li ⇅ ↑ (1s 2s)		→	Li^+ ⇅ __ (1s 2s)	pérdida de 1e^-
Li ⇅ ↑ (1s 2s)			Li^+ ⇅ __ (1s 2s)	pérdida de 1e^-
O ⇅ ⇅ ⇅ ↑ ↑ (1s 2s 2p)			O^{2-} ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ (1s 2s 3p)	ganancia de 2e^-

En representación compacta,

$$2[Li \longrightarrow Li^+ + e^-] \qquad y \qquad O \quad + 2e^- \longrightarrow O^{2-}$$

Las fórmulas de puntos de Lewis de átomos y iones son

$$2Li\cdot + :\dot{\underset{\cdot}{O}}\cdot \longrightarrow 2Li^+\left[:\ddot{\underset{..}{O}}:\right]^{2-}$$

Los iones litio, Li^+, son isoelectrónicos con los átomos de helio (2 e^-). Los iones óxido, O^{2-}, son isoelectrónicos con los átomos de neón (10 e^-).

Por su tamaño muy pequeño, la *densidad de carga* (relación carga/tamaño) del ion Li^+ es mucho más grande que la del ion Na^+ de mayor tamaño (figura 5.4). En forma semejante, el ion O^{2-} es más pequeño que el ion Cl^- debido a que su menor tamaño y doble carga negativa le confieren una densidad de carga mucho mayor. La carga más concentrada y el menor tamaño hacen que los iones Li^+ y O^{2-} estén más juntos en el Li_2O que los iones Na^+ y Cl^- en el NaCl; en consecuencia, el producto q^+q^- en el numerador de la ley de Coulomb es más grande y el término d^2 en el denominador es más pequeño en el Li_2O. El resultado neto es que el enlace iónico es mucho más fuerte (la energía reticular es más negativa) en el Li_2O que en el NaCl, lo cual es consistente con la mayor temperatura de fusión del Li_2O (> 1700 °C) en comparación con la del NaCl (801 °C).

© Charles Steele

El litio es un metal que cuando está recién cortado presenta una superficie brillante. Cuando se expone al aire, la superficie se cubre con una capa de óxido de litio.

Metales del grupo 2A (metales alcalinotérreos) y no metales del grupo 6A

Al igual que en nuestra última ilustración del enlace iónico, consideraremos la reacción del calcio (grupo 2A) con oxígeno (grupo 6A). En esta reacción se forma óxido de calcio, un compuesto iónico sólido de color blanco de punto de fusión muy alto, 2580 °C.

$$\underset{\text{calcio}}{2Ca(s)} + \underset{\text{oxígeno}}{O_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{óxido de calcio}}{2CaO(s)}$$

De nuevo, mostramos la estructura electrónica de los átomos y iones, donde representamos a los electrones más internos con el símbolo del gas noble que le precede.

Ca [Ar] ⇅ (4s)
O [He] ⇅ (2s) ⇅ ↑ ↑ (2p)
⟶
Ca^{2+} [Ar] __ (4s) — pérdida de $2e^-$
O^{2-} [He] ⇅ (2s) ⇅ ⇅ ⇅ (2p) — ganancia de $2e^-$

▶ Esta explicación también se aplica a los compuestos iónicos que forman todos los metales del grupo 2A (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) con todos los no metales del grupo 6A (O, S, Se, Te).

La notación de puntos de Lewis de los átomos que reaccionan y de los iones resultantes es

$$Ca\!: + \,:\!\dot{\ddot{O}}\!\cdot \longrightarrow Ca^{2+}\left[:\!\ddot{\underset{..}{O}}\!:\right]^{2-}$$

▶ De ordinario, los químicos no representan los metales de transición o sus iones con fórmulas de puntos.

Los iones calcio, Ca^{2+}, son isoelectrónicos con el argón (18 e^-), el gas noble que le precede. Los iones óxido, O^{2-}, son isoelectrónicos con el neón (10 e^-), el gas noble que le sigue.

El Ca^{2+} es casi del mismo tamaño que el Na^+ (véase la figura 5.4) pero tiene carga doble, de modo que su densidad de carga es mayor. Debido a que la atracción entre los dos iones pequeños de carga grande, Ca^{2+} y O^{2-}, es muy grande, el enlace iónico es muy fuerte, lo cual explica el punto de fusión tan alto del CaO, 2580 °C.

Iones de los metales de transición *d*

La configuración electrónica de los átomos de los metales de transición *d* incluye a los electrones *s* de la capa ocupada más externa y a los electrones *d* de un nivel inferior (p. ej., 3*d*4*s* de la primera serie de transición del periodo 4). Los electrones más externos *s* residen fuera de los electrones *d* y *siempre* son los primeros que se pierden cuando los metales de transición forman iones sencillos. En la primera serie de transición, el escandio y el zinc forman un solo ion positivo. El escandio pierde sus dos electrones 4*s* y su único electrón 3*d* para formar Sc^{3+}. El zinc pierde sus dos electrones 4*s* para formar Zn^{2+}.

© Charles D. Winters

Muchos de los iones de los metales de transición son muy coloridos. Estos matraces volumétricos contienen (*de izquierda a derecha*) soluciones acuosas de $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ y $Zn(NO_3)_2$. Los iones incoloros de Zn^{2+} difieren de los demás porque tienen orbitales 3*d* ocupados por completo.

Sc [Ar] 3d: ↑ __ __ __ __ 4s: ⇅
Zn [Ar] 3d: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ 4s: ⇅
⟶
Sc^{3+} [Ar] 3d: __ __ __ __ __ 4s: __ — pérdida de $3e^-$
Zn^{2+} [Ar] 3d: ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅ 4s: __ — pérdida de $2e^-$

Casi todos los demás metales de transición 3*d* pueden formar al menos dos cationes en sus compuestos. Por ejemplo, el cobalto puede formar iones Co^{2+} y Co^{3+}.

Co [Ar] 3d: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ 4s: ⇅
Co [Ar] 3d: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ 4s: ⇅
⟶
Co^{2+} [Ar] 3d: ⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑ 4s: __ — pérdida de $2e^-$
Co^{3+} [Ar] 3d: ⇅ ↑ ↑ ↑ ↑ 4s: __ — pérdida de $3e^-$

Compuestos iónicos binarios: resumen

En la tabla 7.2 se presenta un resumen de las fórmulas generales de los compuestos iónicos binarios que forman los elementos representativos; "M" representa a los metales y "X" a los no metales de los grupos indicados. En estos ejemplos de enlace iónico, cada átomo metálico pierde uno, dos o tres electrones y cada átomo no metálico gana uno, dos o tres electrones.

▶ Los **compuestos binarios** contienen *dos* elementos.

▶ "subl" denota sublimados; es decir, aquellos sólidos que se transforman directamente a fase gaseosa sin formar un estado líquido.

Tabla 7.2 Compuestos iónicos binarios sencillos

Metal		No metales		Fórmula General	Iones presentes	Ejemplo	p. f. (°C)
1A*	+	7A	$\longrightarrow$	MX	(M^+, X^-)	LiBr	547
2A	+	7A	$\longrightarrow$	MX_2	$(M^{2+}, 2X^-)$	$MgCl_2$	708
3A	+	7A	$\longrightarrow$	MX_3	$(M^{3+}, 3X^-)$	GaF_3	800 (subl)
1A*†	+	6A	$\longrightarrow$	M_2X	$(2M^+, X^{2-})$	Li_2O	>1700
2A	+	6A	$\longrightarrow$	MX	(M^{2+}, X^{2-})	CaO	2580
3A	+	6A	$\longrightarrow$	M_2X_3	$(2M^{3+}, 3X^{2-})$	Al_2O_3	2045
1A*	+	5A	$\longrightarrow$	M_3X	$(3M^+, X^{3-})$	Li_3N	840
2A	+	5A	$\longrightarrow$	M_3X_2	$(3M^{2+}, 2X^{3-})$	Ca_3P_2	1600
3A	+	5A	$\longrightarrow$	MX	(M^{3+}, X^{3-})	AlP	

*El hidrógeno es un no metal; todos los compuestos binarios de hidrógeno son covalentes, salvo ciertos hidruros metálicos como NaH y CaH_2, donde está presente el ion hidruro, H^-.

†Como vimos en la sección 5.9, los metales de los grupos 1A y 2A por lo general forman peróxidos (que tienen el ion O_2^{2-}) o superóxidos (que tienen el ion O^{2-}). Consulte la tabla 5.5; en los iones peróxido y superóxidos, los átomos están unidos entre sí en forma covalente.

▶ La distorsión de la nube de electrones de un anión a causa de un catión pequeño con carga grande recibe el nombre de *polarización*.

La carga de los iones sencillos (monoatómicos) rara vez es mayor de 3+ o 3−. Los iones con carga más grande interactúan con tanta intensidad con las nubes de electrones de los otros iones que las nubes de electrones se distorsionan bastante y pueden generar enlaces con carácter covalente considerable. No existen moléculas distintas de sustancias iónicas sólidas. La suma de las fuerzas de atracción de todas las interacciones de un sólido iónico es muy sustancial; por lo tanto, los puntos de fusión y de ebullición de los compuestos iónicos binarios son muy elevados.

Todos los aniones monoatómicos comunes tienen configuración de gas noble. Casi todos los cationes monoatómicos de los elementos representativos (grupos A) tienen configuración de gas noble. Los elementos de transición *d* y *f* forman muchos compuestos con carácter esencialmente iónico y muchos iones sencillos. La mayoría de los cationes de metales de transición *d* y *f* no tienen configuración de gas noble.

ALGO MÁS

Introducción a las relaciones energéticas del enlace iónico

La siguiente discusión puede ayudarle a entender por qué el enlace iónico ocurre entre elementos con baja energía de ionización y elementos con valores altos de electronegatividad. Existe una tendencia general en la naturaleza a alcanzar la estabilidad y una forma de hacerlo es reduciendo la energía potencial; en general, las energías *bajas* representan ordenamientos *más estables*.

Utilicemos las relaciones energéticas para describir por qué el sólido iónico NaCl es más estable que una mezcla de átomos de Na y Cl. Considere una mezcla gaseosa de una mol de átomos de sodio y una mol de átomos de cloro, Na(g) + Cl(g). El cambio energético asociado con la pérdida de una mol de electrones por una mol de átomos de Na para formar una mol de iones Na^+ (etapa 1 de la figura 7.2), está dado por la *primera energía de ionización* del Na (consulte la sección 5.3).

$$Na(g) \longrightarrow Na^+(g) + e^- \qquad \text{primera energía de ionización} = 496 \text{ kJ/mol}$$

Este valor es positivo, de modo que la mezcla $Na^+(g) + e^- + Cl(g)$ tiene 496 kJ/mol más de energía que la mezcla original de los átomos (la mezcla $Na^+ + e^- + Cl$ es *menos estable* que la mezcla de los átomos).

El cambio energético debido a la ganancia de una mol de electrones por una mol de átomos de Cl para formar una mol de iones Cl^- (etapa 2) viene dado por la *afinidad electrónica* del Cl (consulte la sección 5.4).

$$Cl(g) + e^- \longrightarrow Cl^-(g) \qquad \text{afinidad electrónica} = -349 \text{ kJ/mol}$$

Este valor negativo, −349 kJ/mol, hace que se reduzca la energía de la mezcla; no obstante, la energía de la mezcla de los iones separados, $Na^+ + Cl^-$, sigue siendo *mayor* (*menos estable*) por (496 − 349) kJ/mol = 147 kJ/mol que la mezcla original de los átomos (flecha roja de la figura 7.2). Así, la formación de iones por sí sola no explica por qué ocurre el proceso y la gran fuerza de atracción entre iones de carga opuesta hace que los iones se unan en el ordenamiento regular de la figura 7.1. La energía asociada con esta atracción (etapa 3) es la *energía reticular cristalina* del NaCl, −789 kJ/mol.

$$Na^+(g) + Cl^-(g) \longrightarrow NaCl(s) \qquad \text{energía reticular cristalina} = -789 \text{ kJ/mol}$$

Así, la formación del cristal (sólido) hace que la energía se *reduzca* a (147 − 789) kJ/mol = −642 kJ/mol. El resultado global es que la energía de una mol de NaCl(s) es más baja (más estable) por 642 kJ/mol que la de la mezcla original de átomos (flecha azul de la figura 7.2). Por lo tanto, vemos que la fuerza impulsora más importante en la formación de compuestos iónicos es la gran estabilización electrostática debida a la atracción de las cargas iónicas (etapa 3).

En esta explicación no hemos tomado en cuenta el hecho de que el sodio es un metal sólido o que el cloro en realidad existe en forma de moléculas diatómicas. Los cambios de energía adicionales comprendidos cuando estos pasan a átomos de Na y Cl gaseosos, respectivamente, son lo suficientemente pequeños para que el cambio energético global partiendo de Na(s) y Cl_2(g) siga siendo negativo.

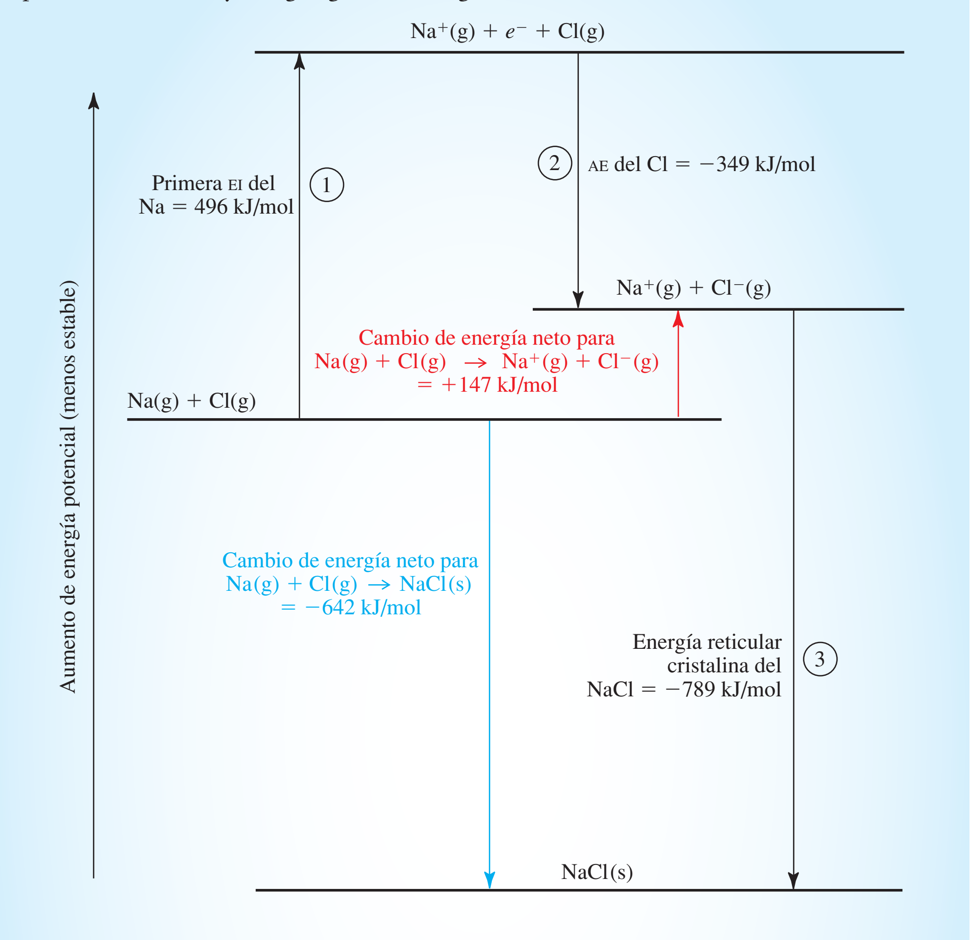


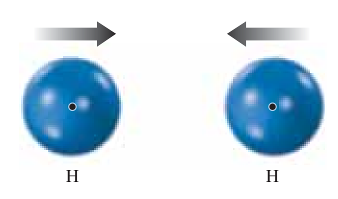
Figura 7.2 Representación esquemática de los cambios de energía que acompañan al proceso

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow NaCl(s).$$

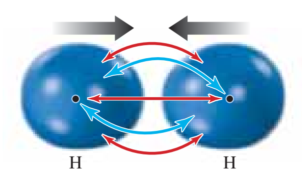
La flecha roja representa el cambio energético *positivo* (desfavorable) del proceso de formación de iones,

$$Na(g) + Cl(g) \rightarrow Na^+(g) + Cl^-(g).$$

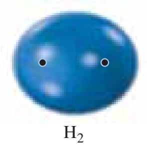
La flecha azul representa el cambio energético *negativo* (favorable) del proceso global que incluye la formación del sólido iónico.



A Dos átomos de hidrógeno separados por una distancia grande.



B A medida que los átomos se van acercando, la carga positiva del núcleo de un átomo atrae al electrón del otro átomo (*flechas azules*) y la densidad electrónica comienza a desplazarse. Al mismo tiempo, las nubes electrónicas de los dos átomos se repelen entre sí y también lo hacen los núcleos de los dos átomos (*flechas rojas*).



C Los dos electrones pueden estar en la región donde se superponen los dos orbitales 1*s*; la densidad electrónica es máxima en la región entre los núcleos de los dos átomos.

Figura 7.3 Representación de la formación de un enlace covalente entre dos átomos de hidrógeno; la posición de cada núcleo con carga positiva se representa con un punto negro.

Enlace covalente

Los enlaces iónicos no pueden ser el resultado de una reacción entre dos no metales, pues la electronegatividad de estos no es lo suficientemente grande para que ocurra la transferencia de electrones; en su lugar, las reacciones entre dos no metales dan lugar a *enlaces covalentes*.

Un **enlace covalente** se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares de electrones y tiene lugar cuando la diferencia de electronegatividad, Δ(EN), entre los elementos (átomos) es cero o relativamente pequeña.

En los compuestos predominantemente covalentes, los enlaces entre átomos *dentro* de una molécula (enlaces *intra*moleculares) son relativamente fuertes, pero las fuerzas de atracción *entre* moléculas (fuerzas *inter*moleculares) son relativamente débiles. Como resultado, los puntos de fusión y de ebullición de los compuestos covalentes son más bajos que en los compuestos iónicos. En el capítulo 13 describiremos con más detalle la relación entre los tipos de enlace y las propiedades físicas de líquidos y sólidos.

7.3 Formación de enlaces covalentes

Veremos el caso más sencillo de enlace covalente, la reacción entre dos átomos de hidrógeno para formar la molécula diatómica H_2. Como recordará, la configuración electrónica del estado fundamental de un átomo de hidrógeno aislado es $1s^1$ y la densidad probabilística de este electrón tiene una distribución esférica alrededor del núcleo del hidrógeno (figura 7.3a). Conforme los dos átomos de hidrógeno se van acercando desde una distancia grande, el electrón de cada átomo de hidrógeno es atraído por el núcleo del *otro* átomo de hidrógeno, así como por su propio núcleo (figura 7.3b). Si estos dos electrones tienen espines opuestos para así poder ocupar la misma región (orbital), ambos electrones ahora pueden ocupar de manera preferente la región *entre* los dos núcleos (figura 7.3c). En esta situación *ambos* núcleos atraen con mucha fuerza a los electrones; los dos átomos de hidrógeno *comparten* un par de electrones y se forma un enlace covalente sencillo. Decimos que los orbitales 1*s* se *superponen* en forma tal que ambos electrones ahora están en los orbitales de ambos átomos de hidrógeno. Mientras más cerca se encuentren los átomos, más cierto es esto. En este sentido, cada átomo de hidrógeno tiene entonces la configuración del helio $1s^2$.

Los átomos enlazados están a menor energía (son más estables) que los átomos separados, lo cual se muestra en la figura 7.4 en una gráfica de energía en función de la distancia; sin embargo, a medida que los dos átomos se van aproximando, los dos núcleos, por tener carga positiva, ejercen una repulsión creciente entre sí. A cierta distancia, se alcanza una energía mínima, −436 kJ/mol; la cual corresponde a la distribución más estable y ocurre a 0.74 Å, la distancia real entre los dos núcleos de hidrógeno de una molécula de H_2. Cuando la distancia es mayor que ésta, las fuerzas de atracción superan a las de repulsión y los átomos se atraen más. Si la separación es menor, las fuerzas de repulsión superan a las de atracción; por lo tanto, dominan las fuerzas de repulsión y la distribución es menos estable.

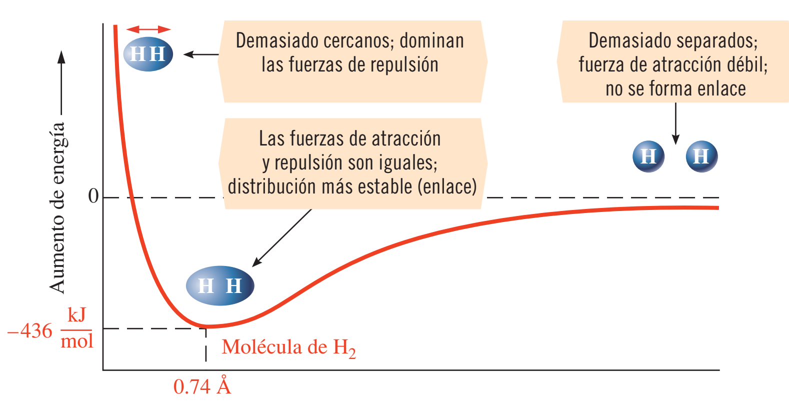
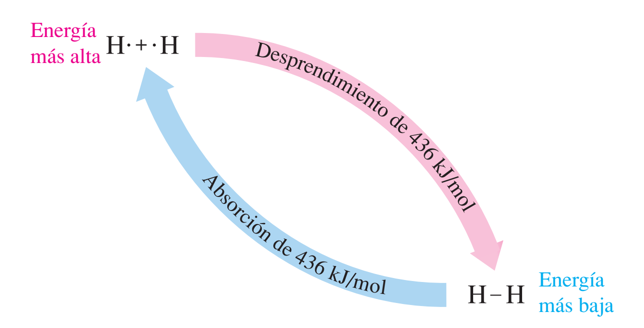


Figura 7.4 Energía potencial de la molécula H_2 en función de la distancia entre los dos núcleos. El punto más bajo de la curva, −436 kJ/mol, corresponde a la distancia internuclear real que se observa en la molécula H_2, 0.74 Å. A distancias mayores que ésta, dominan las fuerzas de atracción; a distancias menores que ésta, dominan las fuerzas de repulsión. (La energía potencial mínima, −436 kJ/mol, corresponde al valor de -7.23×10^{-19} J por molécula de H_2.) La energía se compara con la de dos átomos de hidrógeno separados.

Otros pares de átomos de no metales comparten electrones para formar enlaces covalentes y el resultado de esta compartición es que cada átomo adquiere una configuración electrónica más estable (de ordinario, la misma que la del gas noble que le sigue). Esto da lugar a una distribución más estable de los átomos enlazados. (Esto se trata en la sección 7.6.) En casi todos los enlaces covalentes se comparten dos, cuatro o seis electrones; esto es, uno, dos o tres *pares* de electrones. Dos átomos forman un **enlace covalente sencillo** cuando comparten un par de electrones, un **enlace covalente doble** cuando comparten dos pares de electrones y un **enlace covalente triple** cuando comparten tres pares de electrones. Estos suelen llamarse enlaces *sencillos*, *dobles* y *triples*. Se sabe de la existencia de enlaces covalentes que comparten uno y tres electrones, pero son relativamente raros. En nuestra discusión hemos postulado que los enlaces se forman por *superposición* de dos orbitales atómicos. Éste es el fundamento de la *teoría del enlace-valencia* que describiremos con más detalle en el capitulo siguiente. Otra teoría, la *teoría de los orbitales moleculares*, se estudia en el capítulo 9. En lo que resta de este capítulo nos concentraremos en el *número* de pares electrónicos compartidos y dejaremos para el siguiente el estudio de *aquellos* orbitales que intervienen en la compartición.

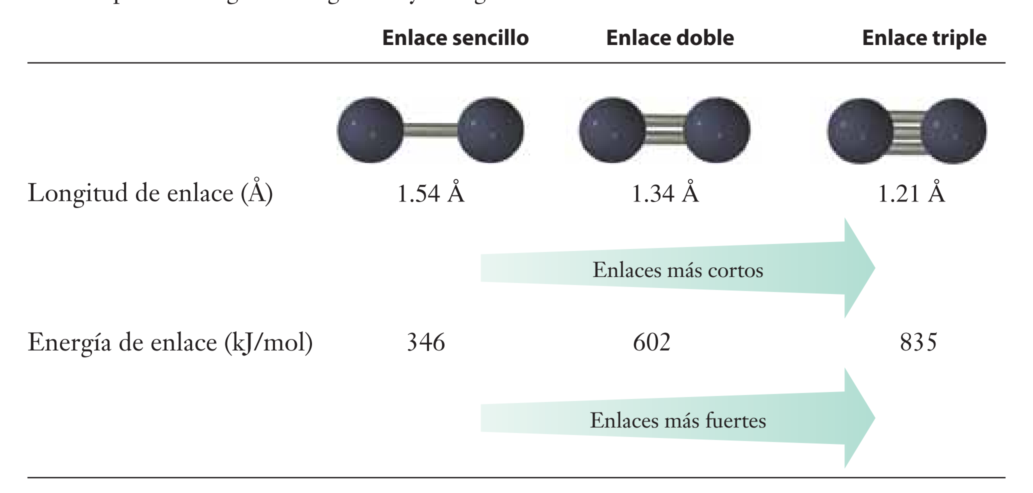
7.4 Longitud de enlace y energía de enlace

Vimos que en todo enlace covalente existe una distancia internuclear a la cual las fuerzas de atracción y repulsión se equilibran y el enlace es más estable; esta distancia recibe el nombre de **longitud de enlace** de ese enlace covalente. A esa distancia, la combinación de los átomos enlazados es más estable, en cuanto a energía, que la de los átomos separados. Esta diferencia de energía recibe el nombre de **energía de disociación de enlace**, o simplemente, **energía de enlace**, la cual puede verse como la estabilización del enlace en comparación con los átomos separados. También puede describirse como la energía que debe suministrarse para separar los átomos por ruptura del enlace covalente.



Enlaces similares entre los mismos pares de átomos suelen tener longitudes de enlace semejantes; por lo tanto, podemos elaborar tablas de longitudes de enlace (tabla 7.3) y energías de enlace (tabla 7.4) que son típicas de cada tipo de enlace covalente.

Comparemos algunas longitudes y energías de enlace C−C:



▶ Observe que el enlace doble C=C no es dos veces más fuerte que el enlace sencillo. De forma similar, un tiple enlace no es tres veces más fuerte que un enlace simple.

Tabla 7.3 Energías promedio de disociación de enlace seleccionadas (kJ/mol)

	Enlaces sencillos						Enlaces dobles	Enlaces triples
	H	C	N	O	F	S		
H	436	413	391	463	563	347		
C		346	305	358	485	272	C=C 602	C≡C 835
N			163	201	283	—	C=N 615	C≡N 887
O				146	190	—	C=O 732 (salvo	C≡O 1072
F					155	284	en CO_2, donde	
S						226	es 799)	

Tabla 7.4 Distancias de enlace promedio seleccionadas (Å)

	Enlaces sencillos						Enlaces dobles	Enlaces triples
	H	C	N	O	F	S		
H	0.74	1.10	0.98	0.94	0.92	1.32		
C		1.54	1.47	1.43	1.41	1.81	C=C 1.34	C≡C 1.21
N			1.40	1.36	1.34	1.74	C=N 1.27	C≡N 1.15
O				1.32	1.30	1.70	C=O 1.22	C≡O 1.13
F					1.28	1.68		
S						2.08		

▶ No obstante que los enlaces múltiples son más fuertes que un enlace sencillo, a menudo son más reactivos, en especial para enlaces dobles y triples de C — C.

Vemos que mientras más enlaces hay entre átomos de los mismos dos elementos (p. ej., más pares de electrones compartidos), más juntos estarán estos átomos (la longitud de enlace será menor) y más difícil será romper el enlace (aumenta la energía de enlace). Se han observado patrones similares para cualquier otro par de elementos. En la sección 15.9 se estudiará con más detalle la energía de disociación de enlace.

7.5 Fórmulas de Lewis de moléculas y iones poliatómicos

En las secciones 7.1 y 7.2 dibujamos la *fórmula de Lewis* de átomos y iones monoatómicos. Podemos usar fórmulas de Lewis para mostrar los *electrones de valencia* de moléculas y iones poliatómicos.

En una fórmula de Lewis representamos un enlace covalente escribiendo *cada par electrónico compartido* ya sea como un par de puntos entre los símbolos de dos átomos o como una línea (guion largo) que los conecta. Así, la formación de H_2 a partir de átomos de H puede representarse como

$$H\cdot + \cdot H \longrightarrow H:H \qquad \text{o} \qquad H{-}H$$

donde la línea representa un enlace sencillo. En forma semejante, la combinación de dos átomos de flúor para formar una molécula de flúor, F_2, puede escribirse como

▶ El enlace en los demás halógenos, Cl_2, Br_2 e I_2, es análogo al del F_2.

$$:\ddot{\underset{..}{F}}\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{F}}:\ddot{\underset{..}{F}}: \qquad \text{o} \qquad :\ddot{\underset{..}{F}}{-}\ddot{\underset{..}{F}}:$$

La formación de una molécula de fluoruro de hidrógeno, HF, a partir de un átomo de hidrógeno y un átomo de flúor puede representarse como

▶ El enlace en HCl, HBr e HI gaseosos es análogo al del HF.

$$H\cdot + \cdot\ddot{\underset{..}{F}}: \longrightarrow H:\ddot{\underset{..}{F}}: \qquad \text{o} \qquad H{-}\ddot{\underset{..}{F}}:$$

Una molécula de agua puede representarse mediante cualquiera de los diagramas siguientes.

$$\mathrm{H:\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:} \quad \text{o} \quad \mathrm{H{-}\ddot{O}:}$$
$$\quad\;\mathrm{H} \qquad\qquad\quad\;\; \mathrm{H}$$

fórmula de puntos — fórmula de líneas

Una molécula de H_2O tiene dos pares de electrones compartidos; esto es, tiene dos enlaces covalentes sencillos. El átomo de oxígeno también tiene dos pares no compartidos.

▶ En el H_2O, dos de los seis electrones de valencia de un átomo de oxígeno se ocupan en el enlace covalente: el único electrón de valencia de cada átomo de hidrógeno se ocupa para formar el enlace covalente.

En las *fórmulas de líneas*, un par de electrones compartido se indica con una línea. En el siguiente diagrama se muestran los dos enlaces *dobles* del dióxido de carbono en su fórmula de Lewis.

$$\mathrm{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}::C::\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}} \quad \text{o} \quad \mathrm{\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}{=}C{=}\ddot{\underset{\cdot\cdot}{O}}}$$

fórmula de puntos — fórmula de líneas

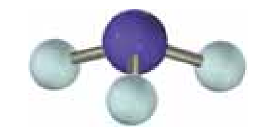
Una molécula de CO_2 tiene cuatro pares de electrones compartidos, en dos enlaces dobles. El átomo central (C) no tiene pares no compartidos.

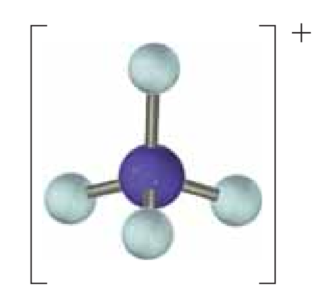
▶ En el CO_2, los cuatro electrones de valencia de un átomo de carbono se ocupan en el enlace covalente; dos de los seis electrones de valencia de cada átomo de oxígeno se ocupan en el enlace covalente.

Los enlaces covalentes de un ion poliatómico pueden representarse de la misma manera. La fórmula de Lewis del ion amonio, NH_4^+, sólo tiene ocho electrones, a pesar de que en la capa de valencia del átomo de N haya cinco electrones y en la de cada átomo de H uno, para un total de $5 + 4(1) = 9$ electrones. El ion NH_4^+, con carga de $1+$, tiene un electrón menos que los átomos originales.

▶ Un ion poliatómico es un ion que tiene más de un átomo.

▶ Al igual que el ion NH_4^+, la molécula de NH_3 tiene ocho electrones de valencia alrededor del átomo de N. Como veremos en el capítulo 8, las formas tridimensionales de la molécula de NH_3 y del ion NH_4^+ son:





$$\left[\begin{array}{ccc} & \mathrm{H} & \\ \mathrm{H}: & \mathrm{\underset{\cdot\cdot}{\ddot{N}}} & :\mathrm{H} \\ & \mathrm{H} & \end{array}\right]^+ \qquad \left[\begin{array}{ccc} & \mathrm{H} & \\ & | & \\ \mathrm{H}{-} & \mathrm{N} & {-}\mathrm{H} \\ & | & \\ & \mathrm{H} & \end{array}\right]^+$$

fórmula de puntos — fórmula de líneas

La escritura de fórmulas de Lewis es un método electrónico de tenedor de libros que es útil como una primera aproximación para sugerir esquemas de enlace. Es importante recordar que las fórmulas de puntos de Lewis sólo muestran el número de electrones de valencia, el número y tipo de enlaces y el orden en que están unidos los átomos. *No se trata de mostrar con ellas la forma tridimensional de moléculas y iones poliatómicos;* sin embargo, en el capítulo 8 veremos que la geometría tridimensional de una molécula puede predecirse con base en su fórmula de Lewis.

7.6 Escritura de fórmulas de Lewis: regla del octeto

Los elementos representativos suelen adquirir la configuración electrónica estable de gas noble cuando comparten electrones. En la molécula de agua hay ocho electrones en la capa más externa del átomo de O y tiene la configuración electrónica del neón; en la capa de valencia de cada átomo de H hay dos electrones y cada uno tiene la configuración electrónica del helio. De igual modo, el C y el O del CO_2, el N del NH_3 y del NH_4^+ tienen compartidos ocho electrones en su capa de valencia más externa. En el NH_3 y NH_4^+, los átomos de H comparten dos electrones; muchas fórmulas de Lewis se basan en la idea de que

> los elementos representativos adquieren la configuración de gas noble en *casi todos* sus compuestos.

▶ En algunos compuestos, el átomo central no adquiere la configuración de gas noble. Estas excepciones a la regla del octeto se discuten en la sección 7.8.

Este enunciado suele conocerse con el nombre de **regla del octeto** porque la configuración de gas noble tiene 8 e^- en su capa más externa (salvo la del He, que tiene 2 e^-).

Por ahora limitaremos nuestra discusión a compuestos de los *elementos representativos*; por sí misma, la regla del octeto no nos lleva a escribir fórmulas de Lewis. Aún tenemos que decidir dónde colocar electrones alrededor de los átomos enlazados; esto es, cuántos de los electrones de valencia disponibles están presentes como **pares enlazantes** (compartidos) y cuántos lo están como **pares no compartidos** (asociados a un solo átomo). Un par de electrones no compartido de un mismo orbital se llama **par no compartido**, y aquí resulta de utilidad una relación matemática sencilla:

▶ Los elementos representativos son aquellos que pertenecen a los grupos A de la tabla periódica.

$$C = N - D$$

donde C es el número total de electrones *compartidos* de la molécula o ion poliatómico.

N es el número total de electrones de valencia *necesarios* para que todos los átomos de la molécula o ion adquieran la configuración de gas noble ($N = 8 \times$ número de átomos diferente de H, más $2 \times$ número de átomos de H).

D es el número de electrones *disponibles* de la capa de valencia de todos los átomos (representativos). Éste es igual a la suma del número de sus grupos periódicos; si es necesario, el valor de D se ajusta por carga iónica; agregamos electrones para ajustar las cargas negativas y restamos electrones para ajustar las cargas positivas.

Ahora aplicaremos esta relación a algunas de las fórmulas de Lewis que ya hemos visto.

Para el F_2,

$$N = 2 \times 8 \text{ (de dos átomos de F)} = 16e^- \text{ necesarios}$$

$$D = 2 \times 7 \text{ (de dos átomos de F)} = 14e^- \text{ disponibles}$$

$$C = N - D = 16 - 14 = 2e^- \text{ compartidos}$$

:F· + ·F:
↓
:F:F:

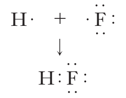
En la fórmula de Lewis del F_2 se representa un total de 14 electrones de valencia, de los cuales se comparten 2 e^- en un enlace sencillo. Una forma alternativa de encarar esto es enfocarse en el par de electrones desapareados en cada átomo y aparearlos para formar un enlace covalente.

Para HF,

$$N = 1 \times 2 \text{ (de un átomo de H)} + 1 \times 8 \text{ (de 1 átomo de F)} = 10e^- \text{ necesarios}$$

$$D = 1 \times 1 \text{ (de un átomo de H)} + 1 \times 7 \text{ (de 1 átomo de F)} = 8e^- \text{ disponibles}$$

$$C = N - D = 10 - 8 = 2e^- \text{ compartidos}$$



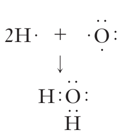
En la fórmula de Lewis del HF hay un total de 8 electrones de valencia con 2 e^- compartidos en un enlace sencillo. Una vez más, enfocarse en los electrones desapareados y aparearlos para que formen un enlace covalente arroja la misma respuesta.

Para H_2O,

$$N = 2 \times 2 \text{ (de dos átomos de H)} + 1 \times 8 \text{ (de 1 átomo de O)} = 12\,e^- \text{ necesarios}$$

$$D = 2 \times 1 \text{ (de dos átomos de H)} + 1 \times 6 \text{ (de 1 átomo de O)} = 8\,e^- \text{ disponibles}$$

$$C = N - D = 12 - 8 = 4e^- \text{ compartidos}$$



En la fórmula de Lewis del H_2O hay un total de 8 electrones de valencia con un total de 4 e^- compartidos, 2 e^- en cada enlace sencillo. Una vez más, enfocarse en los electrones desapareados y aparearlos para que formen un enlace covalente arroja la misma respuesta.

Para CO_2,

$$N = 1 \times 8 \text{ (de un átomo de C)} + 2 \times 8 \text{ (de 2 átomos de O)} = 24e^- \text{ necesarios}$$

$$D = 1 \times 4 \text{ (de un átomo de C)} + 2 \times 6 \text{ (de 2 átomos de O)} = 16e^- \text{ disponibles}$$

$$C = N - D = 24 - 16 = 8e^- \text{ compartidos}$$

2O: + ·C·
↓
O::C::O

En la fórmula de Lewis del CO_2 hay un total de 16 electrones de valencia, con un total de 8 e^- compartidos, 4 e^- en cada enlace doble. Para este ejemplo, aparear los electrones desapareados no es tan obvio. El diagrama al margen muestra los átomos de oxígeno con todos sus electrones apareados, pero si se desaparean los electrones en los oxígenos como se muestra en el ejemplo anterior del agua, es más evidente que dos electrones desapareados en cada átomo de oxígeno pueden aparearse con dos electrones desapareados en cada carbono formando dos dobles enlaces C ═ O. Entonces deténgase a verificar que cada átomo de oxígeno y carbono tenga un octeto de electrones al final de la estructura de puntos de Lewis.

Para NH_4^+,

$N = 1 \times 8$ (de un átomo de N) $+ 4 \times 2$ (de 4 átomos de H) $= 16e^-$ necesarios

$D = 1 \times 5$ (de un átomo de N) $+ 4 \times 1$ (de 4 átomos de H) $- 1$ (de la carga 1+) $= 8e^-$ disponibles

$C = N - D = 16 - 8 = 8e^-$ compartidos

▶ La carga iónica 1+ se debe a la *deficiencia* de un e^- respecto de los átomos neutros.

$$\left[\begin{array}{ccc} & H & \\ H: & \ddot{N} & :H \\ & H & \end{array}\right]^+$$

En la fórmula de Lewis del NH_4^+ hay un total de 8 electrones de valencia, con 8 e^- compartidos, 2 e^- en cada enlace sencillo.

Los pasos generales siguientes describen el uso de la relación $C = N - D$ para escribir fórmulas de Lewis de moléculas y iones poliatómicos.

Guía para escribir fórmulas de Lewis

1. Seleccione un "esqueleto" (simétrico) razonable de la molécula o ion poliatómicos.
   a. De ordinario, el *elemento menos electronegativo* es el átomo central, salvo que el hidrógeno nunca será el elemento central, debido a que forma un solo enlace. El elemento menos electronegativo suele ser el que necesita la mayor parte de electrones para completar su octeto; por ejemplo, el esqueleto del CS_2 es S C S.
   b. El carbono se une a uno, dos, tres o cuatro átomos, pero *nunca* a más de cuatro; el N se une a uno (rara vez), dos, tres (lo más común) o cuatro átomos; el oxígeno se une a uno, dos (lo más común) o tres átomos.
   c. Los átomos de oxígeno no se unen entre sí, salvo 1) en las moléculas de O_2 y O_3; 2) en el peróxido de hidrógeno, H_2O_2 y sus derivados, los peróxidos, que tienen el grupo O_2^{2-}; y 3) los superóxidos (raros) donde está presente el grupo O_2^-. Ejemplo: el ion nitrato, NO_3^-, tiene el esqueleto

$$\left[\begin{array}{ccc} & O & \\ & N & \\ O & & O \end{array}\right]^-$$

   d. En los *oxoácidos ternarios*, el hidrógeno suele estar unido a un átomo de O, *no* al átomo central; ejemplo: el acido nitroso, HNO_2, tiene el esqueleto H O N O. Las excepciones a esta regla son muy pocas, como en el caso del H_3PO_3 y del H_3PO_2.
   e. En los iones o moléculas que tienen más de un átomo central, se emplean los esqueletos más simétricos posibles; ejemplos: los esqueletos del C_2H_4 y $P_2O_7^{4-}$ son:

▶ Un oxoácido ternario se compone de *tres* elementos (H, O y otro elemento, de ordinario un no metal).

$$\begin{array}{cc} H & H \\ C & C \\ H & H \end{array} \quad \text{y} \quad \left[\begin{array}{ccccc} & O & & O & \\ O & P & O & P & O \\ & O & & O & \end{array}\right]^{4-}$$

2. Calcule el valor de *N*, el *número de electrones de la capa de valencia (más externa)* que se necesitan para que todos los átomos de la molécula o ion adquieran la configuración de gas noble. Ejemplos:

▶ En compuestos que sólo tienen elementos representativos, *N* es igual a 8 × número de átomos *diferentes* de H, más 2 × número de átomos de H.

Para PF_3,

$N = 1 \times 8$ (átomo de P) $+ 3 \times 8$ (átomos de F) $= 32e^-$ necesarios

Para CH_3OH,

$N = 1 \times 8$ (átomo de C) $+ 4 \times 2$ (átomos de H) $+ 1 \times 8$ (átomos de O) $= 24e^-$ necesarios

Para NO_3^-,

$N = 1 \times 8$ (átomo de N) $+ 3 \times 8$ (átomos de O) $= 32e^-$ necesarios

▶ En los elementos representativos, el número de electrones de la capa de valencia de un átomo es igual al número de su grupo periódico. Excepciones: 1 para un átomo de H y 2 para el He.

Calcule D, *el número de electrones disponible* de la capa de valencia (más externa) de todos los átomos. En iones con carga negativa, sume a este número total de electrones el de la carga del anión; en iones con carga positiva, reste del número total de electrones el de la carga del catión. Ejemplos:

Para PF_3,

$$D = 1 \times 5 \text{ (átomo de P)} + 3 \times 7 \text{ (átomos de F)} = 26e^- \text{ disponibles}$$

Para CH_3OH,

$$D = 1 \times 4 \text{ (átomo de C)} + 4 \times 1 \text{ (átomos de H)} + 1 \times 6 \text{ (átomo de O)} = 14e^- \text{ disponibles}$$

Para NO_3^-,

$$D = 1 \times 5 \text{ (átomo de N)} + 3 \times 6 \text{ (átomos de O)} + 1 \text{ (de la carga } 1-) = 5 + 18 + 1$$
$$= 24e^- \text{ disponibles}$$

Calcule C, *el número total de electrones compartidos* de la molécula o ion utilizando la relación $C = N - D$. Ejemplos:

Para el PF_3,

$$C = N - D = 32 - 26$$
$$= 6 \text{ electrones compartidos (3 pares de } e^- \text{ compartidos)}$$

Para el CH_3OH,

$$C = N - D = 24 - 14$$
$$= 10 \text{ electrones compartidos (5 pares de } e^- \text{ compartidos)}$$

Para el NO_3^-,

$$C = N - D = 32 - 24 = 8\,e^- \text{ compartidos (4 pares de } e^- \text{ compartidos)}$$

▶ C, N y O suelen formar enlaces dobles y triples. S sólo puede formar enlaces dobles con C, N y O.

▶ En ocasiones se escriben fórmulas para dar pistas acerca de los átomos que están unidos. En este formato, los átomos de H están unidos al átomo que les precede; en el CH_3OH, los primeros tres átomos de H están unidos al C, y el último átomo de H está unido al O. Desafortunadamente, los oxoácidos rara vez siguen esta línea directriz. Para H_2SO_4, HNO_3 y H_3PO_4, los átomos de hidrógeno se encuentran unidos a los de oxígeno.

3. Coloque los electrones C en el esqueleto como pares compartidos y utilice enlaces dobles y triples sólo cuando sea necesario; las fórmulas de Lewis pueden escribirse como fórmulas de puntos o fórmulas de líneas.

Fórmula	Esqueleto	Fórmula de puntos ("enlace" en su lugar, pero incompletos)	Fórmula de líneas ("enlace" en su lugar, pero incompletos)
PF_3	F P F F (debajo de P)	F : P : F : (debajo de P) F	F—P—F | F (debajo de P)
CH_3OH	H (arriba de C) H C O H H (debajo de C)	H (arriba de C) H : C : O : H H (debajo de C)	H (arriba de C) H—C—O—H H (debajo de C)
NO_3^-	[O, N, O O]$^-$	[O ⁚ N ⁚ O, O]$^-$	[O═N, N—O, N—O]$^-$

4. Coloque los electrones adicionales en el esqueleto como *pares no compartidos* (*solitarios*) para cumplir con la regla del octeto de cada elemento de los grupos A (salvo el H, que sólo comparte 2 e^-). Verifique que el número total de electrones sea igual a D, del paso 2. Ejemplos:

Para el PF_3,

:F̤̈:P̤̈:F̤̈: (con :F̤̈: debajo de P)   o   :F̤̈—P̈—F̤̈: (con :F̤̈: unido debajo de P)

ANALICE

Un error muy común al escribir fórmulas de Lewis es mostrar el número total de electrones de valencia (D) incorrecto. Siempre verifique al final que la fórmula de Lewis que escribió muestre el número de electrones de valencia que calculó como D.

Verificación: se utilizaron 13 pares de e^- y se satisficieron todos los octetos. $2 \times 13 = 26$ e^- disponibles.

Para el CH_3OH,

```
    H                    H
    ..  ..               |    ..
H : C : O : H    o   H — C — O — H
    ..  ..               |    ..
    H                    H
```

Verificación: se utilizaron 7 pares de e^- y se satisficieron todos los octetos. $2 \times 7 = 14$ e^- disponibles.

Para el NO_3^-,

```
[     :Ö:     ]⁻         [     :Ö:     ]⁻
[      ::     ]          [      ‖      ]
[      N      ]     o    [      N      ]
[  :Ö:   :Ö:  ]          [  :Ö/   \Ö:  ]
```

Verificación: se utilizaron 12 pares de e^- y se satisficieron todos los octetos. $2 \times 12 = 24$ e^- disponibles.

Ejemplo 7.1 Escritura de fórmulas de Lewis

Escriba la fórmula de Lewis de la molécula de nitrógeno, N_2.

Estrategia

Seguimos los pasos del procedimiento que presentamos para escribir fórmulas de Lewis.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es N N.

Paso 2: $N = 2 \times 8 = 16\ e^-$ necesarios (total) para ambos átomos
$D = 2 \times 5 = 10\ e^-$ disponibles (total) para ambos átomos
$C = N - D = 16\ e^- - 10\ e^- = 6\ e^-$ compartidos.

Paso 3: N:::N 6 e^- (3 pares) se comparten; un enlace *triple*.

Paso 4: Los 4 e^- adicionales se adjudican como pares no compartidos, dos por cada N. La fórmula de Lewis completa es

:N:::N: o :N≡N:

Comprobación: se usaron 10 e^- (5 pares).

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

▶ Podemos observar que cada N forma tres enlaces.

Ejemplo 7.2 Escritura de fórmulas de Lewis

Escriba la fórmula de Lewis del disulfuro de carbono, CS_2, un líquido de olor desagradable.

Estrategia

De nuevo seguimos los pasos del procedimiento y aplicamos la relación $C = N - D$.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es S C S.

Paso 2: $N = 1 \times 8$ (del C)+ 2×8 (del S) $= 24\ e^-$ necesarios para todos los átomos

$D = 1 \times 4$ (del C)+ 2×6 (del S) $= 16\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 24\ e^- - 16\ e^- = 8\ e^-$ compartidos.

Paso 3: S::C::S $8\ e^-$ (4 pares) se comparten; dos enlaces *dobles.*

Paso 4: El C ya tiene un octeto, de modo que los $8\ e^-$ restantes se distribuyen como pares no compartidos en los átomos de S, con lo cual cada S queda con un octeto. La fórmula de Lewis completa es

:S::C::S: o :S=C=S:

Comprobación: se utilizaron $16\ e^-$ (8 pares). El esquema de enlace es semejante al del CO_2; esto no es sorprendente, ya que el S esta abajo del O en el grupo 6A.

Ahora debe resolver el ejercicio 32.

► El C es el átomo central o el elemento de la mitad de la molécula, el cual necesita cuatro electrones más para completar su octeto y formar cuatro enlaces. Cada átomo de S sólo necesita dos electrones más.

Ejemplo 7.3 Escritura de fórmulas de Lewis

Escriba la fórmula de Lewis del ion carbonato, CO_3^{2-}.

Estrategia

Los mismos pasos del procedimiento pueden aplicarse a iones. Debemos recordar que debemos hacer el ajuste de D, el número total de electrones, tomando en cuenta la carga del ion.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es: $\left[\begin{array}{ccc} & O & \\ O & C & O \end{array}\right]^{2-}$

Paso 2: $N = 1 \times 8$ (del C)+ 3×8 (del O) $= 8 + 24 = 32\ e^-$ necesarios para todos los átomos

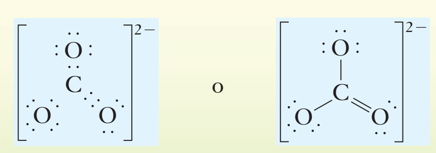
$D = 1 \times 4$ (del C)+ 3×6 (del O)+ 2 (de la carga 2−)

$= 4 + 18 + 2 = 24\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 32\ e^- - 24\ e^- = 8\ e^-$ (4 pares) compartidos.

Paso 3: $\left[\begin{array}{ccc} & O & \\ O & C & O \end{array}\right]^{2-}$ (Se comparten cuatro pares. En este punto no importa cuál oxígeno tiene enlace doble.)

Paso 4: La fórmula de Lewis es



Comprobación: se utilizaron $24\ e^-$ (12 pares).

Ahora debe resolver los ejercicios 36 y 38.

© Charles D. Winters

El carbonato de calcio, $CaCO_3$, se encuentra en la naturaleza en varias formas. El mineral calcita forma cristales transparentes muy grandes (*derecha*); en forma microcristalina, es el componente principal de la caliza (*arriba a la izquierda*). Las conchas marinas (*abajo*) se componen en su mayor parte de carbonato de calcio.

► Vemos que el carbono forma cuatro enlaces.

Debe practicar mucho la escritura de fórmulas de Lewis. A continuación se muestran algunos tipos comunes de compuestos orgánicos y su fórmula de Lewis. Todos siguen la regla del octeto. El metano, CH_4, es el más sencillo de una enorme familia de compuestos orgánicos llamados *hidrocarburos* (se componen exclusivamente de hidrógeno y carbono); el etano, C_2H_6,

es otro hidrocarburo que sólo tiene enlaces sencillos. El etileno, C_2H_4, tiene un enlace doble carbono-carbono, y el acetileno, C_2H_2, posee un enlace triple carbono-carbono.

metano, CH_4 | etano, C_2H_6 | etileno, C_2H_4 | acetileno, C_2H_2

▶ Como práctica, aplique los métodos de esta sección para escribir estas fórmulas de Lewis. En cada una de ellas, el carbono forma cuatro enlaces.

En muchos compuestos orgánicos, los átomos de los halógenos sustituyen a los de hidrógeno, pues tanto el átomo de hidrógeno como los de los halógenos necesitan un electrón más para adquirir la configuración de gas noble. Un ejemplo es el cloroformo, $CHCl_3$; los alcoholes tienen el grupo C — O — H; el alcohol más común es el etanol, CH_3CH_2OH. El formaldehído, H_2CO, es un compuesto orgánico que tiene un enlace doble carbono-oxígeno.

cloroformo, $CHCl_3$ | etanol, CH_3CH_2OH | formaldehído, H_2CO

Sugerencia para resolver problemas Dibujo de fórmulas de Lewis

Las reglas siguientes pueden ayudarle a escribir fórmulas de Lewis.

1. En casi todos sus compuestos covalentes, los elementos representativos siguen la regla del octeto (salvo el hidrógeno, que sólo comparte dos electrones).
2. El hidrógeno sólo forma un enlace con otro elemento; por lo tanto, el hidrógeno nunca podrá ser átomo central.
3. El carbono forma cuatro enlaces (el monóxido de carbono :C≡O: y el ion cianuro $:C{\equiv}N:^-$ son destacadas excepciones). Esto se logra con:
   a. cuatro enlaces sencillos
   b. dos enlaces dobles
   c. dos enlaces sencillos y un enlace doble o
   d. un enlace sencillo y un enlace triple
4. En especies neutras (sin carga), el nitrógeno puede formar tres enlaces y el oxígeno puede formar dos enlaces.
5. En iones positivos, el nitrógeno puede formar cuatro enlaces (p. ej., NH_4^+) y el oxígeno puede formar tres enlaces (p. ej., H_3O^-).
6. Los no metales pueden formar enlaces sencillos, dobles o triples, pero nunca enlaces cuádruples.
7. El carbono forma enlaces dobles o triples con átomos de C, N, O o S; el oxígeno puede formar enlaces dobles con muchos otros elementos.
8. El carbono es el único elemento que posee una alta tendencia a formar enlaces estables consigo mismo en compuestos que contienen otros elementos.

▶ C, N y O suelen formar enlaces dobles y triples. S sólo puede formar enlaces dobles con C, N y O.

7.7 Carga formal

La **carga formal** es la carga hipotética de un átomo *en una molécula o ion poliatómico*. Para obtener la carga formal, contamos los electrones enlazantes como si estuvieran compartidos de la misma forma entre los dos átomos enlazados. El concepto de carga formal nos permite escribir fórmulas de Lewis correctas en la mayor parte de los casos. En términos energéticos, la fórmula más favorable de una molécula suele ser aquella en la cual la carga formal de cada átomo es de cero o lo más cercana posible a cero.

▶ El ion H^+ tiene un orbital vacío, el cual acepta el par no compartido del nitrógeno. Cuando se forma un enlace covalente cuyo par de electrones que se comparte proviene de un solo átomo, recibe el nombre de *formación de un enlace covalente coordinado*. Este tipo de formación de enlaces se verá de nuevo en los capítulos 10 y 25.

Considere la reacción del NH_3 con ion hidrógeno, H^+, para formar el ion amonio, NH_4^+.

$$\mathrm{H{-}\ddot{N}(H){-}H} + \mathrm{H^+} \longrightarrow \left[\mathrm{H{-}N(H)(H){-}H}\right]^+$$

El par de electrones no compartido del átomo de N de la molécula de NH_3 lo comparte con el ion H^+ para formar el ion NH_4^+, en el que el átomo de nitrógeno tiene cuatro enlaces covalentes. Por ser el N un elemento del grupo 5A, esperamos que forme tres enlaces covalentes para completar su octeto. ¿Cómo podemos describir el hecho de que el N tenga cuatro enlaces covalentes en especies como en el NH_4^+? La respuesta se obtiene calculando la *carga formal* de cada átomo del NH_4^+ mediante las reglas siguientes.

Reglas para asignar la carga formal de los átomos de los elementos de los grupos A

1. La carga formal, CF, de un átomo de una fórmula de Lewis viene dada por la relación

   CF = (número del grupo) − [(número de enlaces) + (número de e^- no compartidos)]

   Las cargas formales se representan por + y − para distinguirlas de la carga real de los iones.
2. En una fórmula de Lewis, un átomo que tiene igual número de enlaces que su número de grupo periódico tiene carga formal de cero.
3. **a.** En una molécula, la suma de las cargas formales debe ser cero.
   b. En un ion poliatómico, la suma de las cargas formales debe ser igual a la carga.

Aplicaremos estas reglas a la molécula de amoniaco, NH_3, y al ion amonio, NH_4^+. Como el N es un elemento del grupo 5A, su número de grupo es 5.

$$\mathrm{H{-}\ddot{N}(H){-}H} \qquad \left[\mathrm{H{-}N(H)(H){-}H}\right]^+$$

En el NH_3, el átomo de N tiene 3 enlaces y 2 e^- no compartidos. Por lo tanto, para el N,

CF = (número del grupo) − [(número de enlaces) + (número de e^- no compartidos)]
= 5 − (3 + 2) = 0 (para el N)

Para el H,

CF = (número del grupo) − [(número de enlaces) + (número de e^- no compartidos)]
= 1 − (1 + 0) = 0 (para el H)

En el NH_3, la carga formal tanto del N como del H es cero; por lo tanto, la suma de las cargas formales es 0 + 3(0) = 0, en concordancia con la regla 3a.

En el NH_4^+, el átomo de N tiene 4 enlaces pero no posee e^- no compartidos; por lo tanto, para el N,

CF = (número del grupo) − [(número de enlaces) + (número de e^- no compartidos)]
= 5 − (4 + 0) = +1 (para el N)

El cálculo de la carga formal para H da cero, como se mostró antes. La suma de las cargas formales del NH_4^+ es (+1) + 4(0) = +1. Esto concuerda con la regla 3b.

▶ Las cargas formales se indican como ⊕ y ⊖. La suma de las cargas formales de un ion poliatómico es igual a la carga del ion: +1 en el NH_4^+.

$$\left[\mathrm{H{-}\overset{\oplus}{N}(H)(H){-}H}\right]^+$$

Así, vemos que la regla del octeto se cumple tanto en el NH_3 como en el NH_4^+. En cada caso, la suma de las cargas formales es la que se predice con la regla 3, a pesar de que el nitrógeno tiene cuatro enlaces covalentes en el ion NH_4^+.

Este sistema de teneduría de libros nos permite seleccionar alguna de las varias fórmulas de Lewis de una molécula o ion, según las reglas siguientes.

a. La fórmula más probable de una molécula o ion suele ser aquella en la que la carga formal de cada átomo es cero o lo más cerca posible a cero.
b. Es más probable encontrar cargas formales negativas en los elementos más electronegativos.
c. Las fórmulas de Lewis en las que átomos adyacentes tienen carga formal del mismo signo *no* suelen ser representaciones exactas (*regla de la carga adyacente*).

Ahora escribiremos algunas fórmulas de Lewis del cloruro de nitrosilo, NOCl (un compuesto de uso común en síntesis orgánicas), y asignaremos cargas formales a sus átomos componentes. El átomo de Cl y el átomo de O están enlazados por el átomo de N. Dos fórmulas de Lewis que cumplen la regla del octeto son:

i) $:\overset{\oplus}{Cl}=\ddot{N}-\ddot{\underset{..}{O}}:^{\ominus}$

Para el Cl, CF = 7 − (2 + 4) = +1
Para el N, CF = 5 − (3 + 2) = 0
Para el O, CF = 6 − (1 + 6) = −1

ii) $:\ddot{\underset{..}{Cl}}-\ddot{N}=\ddot{O}:$

Para el Cl, CF = 7 − (1 + 6) = 0
Para el N, CF = 5 − (3 + 2) = 0
Para el O, CF = 6 − (2 + 4) = 0

Creemos que la fórmula *ii*) es la fórmula de Lewis que hay que seleccionar porque tiene cargas formales más pequeñas que la *i*). Vemos que la distribución de los electrones del átomo terminal de Cl con doble enlace sería $:Cl=X$, donde la carga formal del Cl es igual a 7 − (2+4) = +1. Una carga formal positiva en un átomo tan electronegativo es muy improbable, y un cloro con enlace doble no es posible. El mismo razonamiento se aplica a los demás halógenos.

Sugerencia para resolver problemas Cálculo de cargas formales

Una forma rápida de calcular las cargas formales para C, N, O, o F (y que además se mantienen para Cl, Br, e I de forma general) es tomar nota de el número de enlaces covalentes para cada átomo cuando éste posee un octeto de electrones. El número normal de enlaces covalentes es: C = 4, N = 3, O = 2, y F = 1. Por cada enlace que exceda el número habitual de enlaces covalentes, se debe añadir una carga formal positiva al átomo. Por cada átomo con menor número de enlaces covalentes que los habituales, debe sumarse una carga formal negativa por cada enlace covalente faltante.

Por ejemplo, considere el monóxido de carbono:

$$:C\equiv O:$$

Cada átomo posee un octeto de electrones. Sin embargo, el átomo de carbono tiene sólo tres enlaces covalentes (uno menos de lo normal), por lo cual se le añade una carga de −1. Los átomos de oxígeno poseen tres enlaces covalentes cuando normalmente deben poseer sólo dos. Derivado de esto se asigna una carga formal de +1.

En la estructura *i*) del ejemplo previo, $:Cl=\ddot{N}-\ddot{\underset{..}{O}}:$, el Cl posee dos enlaces covalentes (normal = 1), por lo que se le asigna una carga formal de +1. El átomo de oxígeno posee un enlace covalente simple (normal = 2), asignando así una carga formal de −1. El N presenta tres enlaces covalentes (normal = 3), así que su carga formal es 0.

7.8 Escritura de fórmulas de Lewis: limitaciones de la regla del octeto

Recuerde que los elementos representativos adquieren la configuración electrónica de gas noble en *casi todos* sus compuestos; sin embargo, cuando la regla del octeto no se cumple, la relación $C = N - D$ deja de ser válida y debe modificarse. Los siguientes son casos generales en los que el procedimiento 7.6 *debe modificarse* (esto es, hay cuatro tipos de limitaciones a la regla del octeto).

A. La mayor parte de los compuestos del berilio, Be. Debido a que el Be sólo tiene dos electrones en su capa de valencia, por lo general forma dos enlaces covalentes cuando está unido a dos átomos distintos; por lo tanto, debemos usar *cuatro electrones* como el número *necesario* del Be en el paso 2. En los pasos 3 y 4 utilizamos nada más dos pares de electrones para el Be.
B. Casi todos los compuestos covalentes de los elementos del grupo 3A, en especial el boro, B. Los elementos del grupo 3A sólo tienen tres electrones en su capa de valencia; por lo tanto, suelen formar tres enlaces covalentes cuando se unen a tres átomos distintos. En consecuencia, usamos seis electrones como el número necesario de los elementos 3A en el paso 2; y en los pasos 3 y 4 únicamente utilizamos tres pares de electrones para los elementos del grupo 3A.
C. Los compuestos o iones que tienen número impar de electrones. Por ejemplo, el NO con 11 electrones en la capa de valencia y el NO_2 con 17 electrones en la capa de valencia.
D. Compuestos o iones en los cuales el átomo central necesita compartir más de ocho electrones de valencia para ocupar todos los electrones disponibles, *D*. Decimos que el átomo central de estas especies tiene una **capa de valencia expandida**. Cuando encontremos tal situación, debemos añadir más reglas a los pasos 2 y 4.

Paso 2a: Si *C*, el número de electrones compartidos, es menor que el número necesario para dar cabida a todos los átomos unidos al átomo central, entonces *C* se incrementa al número de electrones necesario.

Paso 4a: Si *C* tiene que incrementarse en el paso 2a, entonces pueden quedar satisfechos los octetos de todos los átomos antes de agregar todos los electrones (*D*). Coloque los electrones extra en el elemento central.

▶ Un átomo no puede compartir más de ocho electrones si sólo se utilizan orbitales *s* y *p*. Éste debe tener orbitales de la capa de valencia *d* o *f*; por lo tanto, la limitación D sólo tiene validez para elementos que están abajo del periodo 2.

▶ Por lo general no se escriben en fórmulas de Lewis de compuestos que forman los metales de transición *d* y *f*. En los metales de transición *d* y *f* se emplean orbitales *d* o *f* (o ambos) para formar enlaces, así como orbitales *s* y *p*; por lo tanto, en estos se pueden acomodar más de ocho electrones de valencia.

Muchas especies que no cumplen la regla del octeto son muy reactivas; por ejemplo, los compuestos que tienen átomos con sólo cuatro electrones en su capa de valencia (limitación tipo A) o seis electrones en la capa de valencia (limitación tipo B) suelen reaccionar con especies que aportan pares de electrones. Un compuesto que acepta un par de electrones para compartirlo recibe el nombre de **ácido de Lewis**. Una **base de Lewis** es una especie que cede el par de electrones que se comparte. (Este tipo de comportamiento se estudiará en detalle en la sección 10.10.) Las moléculas que tienen número impar de electrones suelen *dimerizarse* (se combinan en pares) para formar productos que satisfacen la regla del octeto. Dos ejemplos son la dimerización del NO para formar N_2O_2 (sección 28.15) y del NO_2 para dar N_2O_4 (sección 28.15). En los ejemplos 7.4 a 7.8 se ilustran algunas limitaciones y se indica cómo se construyen las fórmulas de Lewis.

Ejemplo 7.4 Limitación A de la regla del octeto

Escriba la fórmula de Lewis del cloruro de berilio gaseoso, $BeCl_2$, un compuesto covalente.

Estrategia

Este es un ejemplo de la limitación tipo A; por lo tanto, conforme sigamos los pasos para escribir fórmulas de Lewis debemos recordar que tenemos que utilizar *cuatro electrones* como el número *necesario* del Be en el paso 2. Los pasos 3 y 4 sólo muestran dos pares de electrones para el Be.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es Cl Be Cl.

véase limitación tipo A ↓

Paso 2: $N = 2 \times 8$ (del Cl) $+ 1 \times 4$ (del Be)$= 20\ e^-$ necesarios

$D = 2 \times 7$ (del Cl) $+ 1 \times 2$ (del Be) $= 16\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 20\ e^- - 16\ e^- = 4\ e^-$ compartidos

Paso 3: Cl: Be: Cl

Paso 4: $:\ddot{\underset{..}{Cl}}:Be:\ddot{\underset{..}{Cl}}:$ o $:\ddot{\underset{..}{Cl}}—Be—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$

El cálculo de las cargas formales indica que

para el Be, $\text{CF} = 2 - (2 + 0) = 0$ y para el Cl, $\text{CF} = 7 - (1 + 6) = 0$

En el $BeCl_2$, los átomos de cloro adquieren la configuración del argón, [Ar], y el átomo de berilio sólo comparte cuatro electrones. Los compuestos como el $BeCl_2$, en los cuales el átomo central comparte menos de 8 e^-, a veces reciben el nombre de **compuestos deficientes de electrones**. Esta "deficiencia" únicamente se refiere a que el átomo central no cumple la regla del octeto. El término no implica que haya menos electrones que protones en los núcleos, como en el caso de un catión, debido a que la molécula es neutra. Puede escribirse una fórmula de Lewis del $BeCl_2$ que *cumple* la regla del octeto

Evaluaremos las cargas formales de esa fórmula:

$$\text{para el Be, CF} = 2 - (4 + 0) = -2 \text{ y para el Cl, CF} = 7 - (2 + 4) = +1$$

Hemos mencionado que la estructura más favorable de una molécula es aquella en la cual la carga formal de cada átomo es cero, si es posible. En caso de que algunos átomos no tuvieran una carga formal diferente de cero, esperaríamos que los átomos más electronegativos (Cl) fueran los que la tuvieran. Por lo tanto, la fórmula que mostramos en el ejemplo 7.4 es más aceptable que la del enlace doble mostrada arriba.

Podríamos esperar una situación parecida en los compuestos de los demás metales 2A: Mg, Ca, Sr, Ba y Ra; sin embargo, estos elementos tienen una *energía de ionización más baja* y un *radio más grande* que el Be; por lo tanto, de ordinario Mg, Ca, Sr, Ba y Ra forman iones por pérdida de dos electrones.

© Charles D. Winters

El BF_3 y el BCl_3 son gases a temperatura ambiente. Aquí se muestran el BBr_3, un líquido, y el BI_3, que es sólido.

Ejemplo 7.5 Limitación B de la regla del octeto

RAZONAMIENTO MOLECULAR

Escriba la fórmula de Lewis del tricloruro de boro, $BeCl_3$, un compuesto covalente.

Estrategia

Este compuesto del boro es un ejemplo de limitación tipo B. Conforme vayamos siguiendo los pasos para escribir la fórmula de Lewis, usaremos *seis electrones* como el número *necesario* del boro en el paso 2. En los pasos 3 y 4 sólo mostraremos tres pares de electrones para el boro.

Respuesta

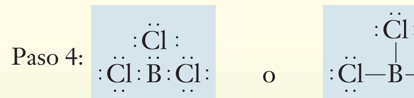
Paso 1: El esqueleto es
```
   Cl
Cl B Cl
```

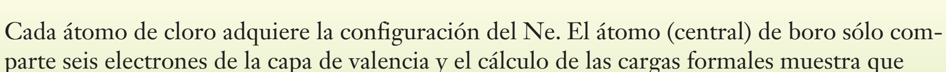
véase limitación tipo B ↓

Paso 2: $N = 3 \times 8$ (del Cl) $+ 1 \times 6$ (del B) $= 30\ e^-$ necesarios

$D = 3 \times 7$ (del Cl) $+ 1 \times 3$ (del B) $= 24\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 30\ e^- - 24\ e^- = 6\ e^-$ compartidos.





Cada átomo de cloro adquiere la configuración del Ne. El átomo (central) de boro sólo comparte seis electrones de la capa de valencia y el cálculo de las cargas formales muestra que

$$\text{para el B, CF} = 3 - (3 + 0) = 0 \text{ y para el Cl, CF} = 7 - (1 + 6) = 0$$

Ahora debe resolver el ejercicio 52.

Ejemplo 7.6 Limitación D de la regla del octeto

Escriba la fórmula de Lewis del pentafluoruro de fósforo, PF_5, un compuesto covalente.

Estrategia

Aplicamos el procedimiento por pasos usual para escribir la fórmula de Lewis. En el PF_5, los cinco átomos de F están enlazados al P. Para esto es necesario compartir un mínimo de 10 e^-; por lo tanto, este es un ejemplo de la limitación tipo D. En consecuencia, se agrega el paso 2a y C aumenta de 8 e^- (valor calculado) a 10 e^-.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es

```
      F
  F       F
      P
   F     F
```

Paso 2: $N = 5 \times 8$ (del F) $+ 1 \times 8$ (del P)$= 48\ e^-$ necesarios

$D = 5 \times 7$ (del F) $+ 1 \times 5$ (del P) $= 40\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 8\ e^-$ compartidos.

Hay cinco átomos de F unidos al P. Para esto es necesario compartir un mínimo de 10 e^-; sin embargo, se calcularon 8 e^-. Por lo tanto, este es un ejemplo de limitación tipo D.

Paso 2a: Aumenta C de 8 e^- a 10 e^-, el número que se necesita para que cinco átomos de F se unan a un átomo de P. El número de electrones disponible, 40, no cambia.

Paso 3:

```
       F
       :
  F :  P  : F
     .:   :.
    F       F
```

Paso 4: (estructura de Lewis con pares electrónicos) o (estructura con enlaces P–F)

```
      :F:                  :F:
  :F:     :F:          :F―  P ―F:
       P                  /   \
   :F:   :F:            :F:   :F:
```

Una vez que se satisface el octeto de los cinco átomos de F, los 40 electrones disponibles tienen que agregarse y el átomo (central) de fósforo comparte $10e^-$ electrones.

El cálculo de las cargas formales muestra que

$$\text{para el P, CF} = 5 - (5 + 0) = 0 \text{ y para el F, CF} = 7 - (1 + 6) = 0$$

Ahora debe resolver el ejercicio 56.

▶ Se dice que un átomo es **hipervalente** cuando exhibe una capa de valencia expandida.

Vemos que en el PF_5, el P exhibe una capa de valencia expandida. La base electrónica de la regla del octeto es que un orbital s y tres orbitales p de la capa de valencia de un átomo pueden acomodar como máximo ocho electrones. La capa de valencia del fósforo tiene $n = 3$, de modo que ésta también tiene orbitales $3d$ disponibles para formar enlaces. Esta es la razón por la que el fósforo (y muchos otros elementos representativos del periodo 3 y siguientes) puede exhibir una capa de valencia expandida. En contraste, los elementos de la *segunda línea* de la tabla periódica *nunca* pueden tener más de ocho electrones en su capa de valencia porque cada átomo sólo tiene un orbital s y tres orbitales p en dicha capa; por lo tanto, podemos entender la existencia del PF_5 pero no del NF_5.

Ejemplo 7.7 Limitación D de la regla del octeto

Escriba la fórmula de Lewis del tetrafluoruro de azufre, SF_4.

Estrategia

Aplicamos el procedimiento usual por pasos. El cálculo de $C = N - D$ del paso 2 indica que sólo se comparten 6 e^-, pero se necesitan 8 e^- como mínimo para enlazar cuatro átomos de F al átomo central de S. Aplicamos la limitación tipo D y procedemos en concordancia.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es

F S F
F F

Paso 2: $N = 1 \times 8$ (del átomo de S) $+ 4 \times 8$ (de los átomos de F) $= 40\ e^-$ necesarios

$D = 1 \times 6$ (del átomo de S) $+ 4 \times 7$ (de los átomos de F) $= 34\ e^-$ disponibles

$C = N - D = 40\ e^- - 34\ e^- = 6\ e^-$ compartidos. Hay cuatro átomos de F unidos al átomo central de S. Para esto se requiere compartir un mínimo de 8 e^- pero sólo se calcularon 6 e^- en el paso 2; por lo tanto, este es un ejemplo de limitación tipo D.

Paso 2a: Aumentamos C de 6 e^- a 8 e^-.

Paso 3:

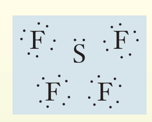
F: S :F
F: :F

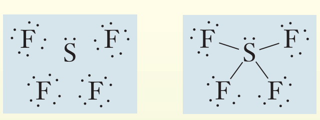
Paso 4:

:F: S :F:
:F: :F:

Primero completamos el octeto de los átomos que están alrededor del átomo central.

Paso 4a: Se cumplió con la regla del octeto, pero sólo usamos 32 de los 34 e^- disponibles. Colocamos los otros dos electrones en el átomo central de S.





► La disponibilidad de orbitales en la capa de valencia *d* permite que en el SF_4, el azufre tenga expandida su capa de valencia.

El cálculo de la carga formal muestra que

para el S, CF $= 6 - (4 + 2) = 0$

para el F, CF $= 7 - (1 + 6) = 0$

Ahora debe resolver el ejercicio 51.

Ejemplo 7.8 Limitación D de la regla del octeto

Escriba la fórmula de Lewis del ion triyoduro, I_3^-.

Estrategia

Aplicamos el procedimiento común por pasos. El cálculo de $C = N - D$ del paso 2 indica que sólo se comparten 2 e^-, pero se necesitan 4 e^- como mínimo para unir dos átomos de I al átomo central de I. Aplicamos la limitación tipo D y procedemos en consecuencia.

Respuesta

Paso 1: El esqueleto es $[I\ I\ I]^-$

Paso 2: $N = 3 \times 8$ (del I) $= 24e^-$ necesarios

$D = 3 \times 7$ (del I) $+1$ (de la carga $1-$) $= 22e^-$ disponibles

$C = N - D = 2e^-$ compartidos. Hay dos átomos de I unidos al átomo central de I. Para esto se requiere compartir un mínimo de $4e^-$ pero sólo se calcularon $2e^-$ en el paso 4; por lo tanto, este es un ejemplo de limitación tipo D.

Paso 2a: Aumentamos C de $2e^-$ a $4e^-$.

Paso 3: $[I:I:I]^-$

Paso 4: $[:\ddot{\underset{..}{I}}:\ddot{\underset{..}{I}}:\ddot{\underset{..}{I}}:]^-$

Paso 4a: Se cumplió con la regla del octeto, pero sólo usamos 20 de los $22e^-$ disponibles. Colocamos los otros dos electrones en el átomo central de I.

$[:\ddot{\underset{..}{I}}:\ddot{\underset{..}{I}}:\ddot{\underset{..}{I}}:]^-$ o $[:\ddot{\underset{..}{I}}—\ddot{\underset{..}{I}}—\ddot{\underset{..}{I}}:]^-$

▶ El átomo central de yodo del I_3^- expande su capa de valencia.

El cálculo de la carga formal muestra que

para los I laterales, CF = 7 − (1 + 6) = 0

para el I central, CF = 7 − (2 + 6) = −1

Ahora debe resolver el ejercicio 55.

Puede escribirse una fórmula de Lewis del acido sulfúrico, H_2SO_4, que siga la regla del octeto.

Esta fórmula de Lewis y las cargas formales son

```
        ..
       :O:
        |
   ..   |   ..
H—O—S—O—H
   ..   |   ..
        |
       :O:
        ..
```

del S, CF = 6 − (4 + 0) = +2
del H, CF = 1 − (1 + 0) = 0
del O (en −OH), CF = 6 − (2 + 4) = 0
del otro O, CF = 6 − (1 + 6) = −1

Como vimos en el ejemplo 7.7, la disponibilidad de orbitales *d* en su capa de valencia permite al azufre expandir su capa de valencia. Una fórmula de Lewis diferente que *no* sigue la regla del octeto es

```
       :O:
        ‖
   ..   ‖   ..
H—O—S—O—H
   ..   ‖   ..
        ‖
       :O:
```

del S, CF = 6 − (6 + 0) = 0
del H, CF = 1 − (1 + 0) = 0
del O (en −OH), CF = 6 − (2 + 4) = 0
del otro O, CF = 6 − (2 + 4) = 0

Muchos químicos prefieren esta fórmula porque sus cargas formales son más favorables.

Hemos visto que los *átomos unidos al átomo central casi siempre adquieren la configuración de gas noble* aunque el átomo central no lo haga.

7.9 Resonancia

Además de la fórmula de Lewis que se mostró en el ejemplo 7.3, otras dos fórmulas del CO_3^{2-} son igualmente aceptables. En estas fórmulas, el enlace doble podría estar entre el átomo de carbono y cualquiera de los otros dos átomos de oxígeno.

$$\left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\ |\\ C\\ \ddot{O}\diagup\ \ \diagdown\!\!=\ddot{O}\end{array}\right]^{2-} \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c}:\ddot{O}:\\ |\\ C\\ \ddot{O}=\!\!\diagup\ \ \diagdown\ddot{O}\end{array}\right]^{2-} \longleftrightarrow \left[\begin{array}{c}\ddot{O}\\ \|\\ C\\ \ddot{O}\diagup\ \ \diagdown\ddot{O}\end{array}\right]^{2-}$$

Se dice que una molécula o ion poliatómicos para los cuales puedan dibujarse dos o más fórmulas de Lewis *con la misma distribución atómica* para describir sus enlaces exhiben **resonancia**. Las tres estructuras que se acaban de mostrar aquí son *estructuras resonantes* del ion carbonato. La relación entre ellas se indica con una flecha de doble punta, ↔. Este símbolo *no significa* que el ion pase de una a otra de estas estructuras. La estructura verdadera puede describirse como el promedio, o híbrido, de las tres.

En los experimentos se ha demostrado que la longitud y fuerza de los enlaces C — O del CO_3^{2-} *no son sencillos ni dobles*, sino intermedios. Con base en mediciones en muchos compuestos, la longitud de enlace típica de un enlace sencillo C — O es de 1.43 Å, y la longitud de enlace típica de un enlace doble C ═ O es de 1.22 Å. La longitud de enlace C — O de cada enlace en el ion CO_3^{2-} es intermedia e igual a 1.29 Å. Otra forma de representar esta situación es mediante la **deslocalización** de los electrones de enlace:

$$\left[\begin{array}{c}O\\ \vdots\\ C\\ O\ \ \ \ O\end{array}\right]^{2-}$$ (no se muestran los pares no compartidos del O)

► Cuando más de dos átomos comparten electrones, se dice que los electrones están *deslocalizados*. El concepto de deslocalización es importante en la teoría del orbital molecular (capítulo 9).

Las líneas punteadas indican que una parte de los electrones que comparten los átomos de C y O están *deslocalizados* entre los cuatro átomos; esto es, los cuatro pares de electrones compartidos están distribuidos en forma equitativa entre los tres enlaces C — O.

Ejemplo 7.9 Fórmulas de Lewis, resonancia

Dibuje dos estructuras resonantes de la molécula de dióxido de azufre, SO_2.

Estrategia

Los pasos del procedimiento de la sección 7.6 pueden usarse para escribir las estructuras resonantes.

Respuesta

$$\begin{aligned} &\quad\ \ \text{S}\qquad\ \text{O}\\ N &= 1(8) + 2(8) = 24e^-\\ D &= 1(6) + 2(6) = 18e^-\\ \hline C &= N - D \qquad\ = 6e^- \text{ compartidos}\end{aligned}$$

Las estructuras resonantes son

$$:\ddot{O}::\ddot{S}:\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}:\ddot{S}::\ddot{O}: \qquad \text{o} \qquad \ddot{O}{=}\ddot{S}{-}\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{O}{-}\ddot{S}{=}\ddot{O}$$

La deslocalización de electrones puede indicarse como sigue:

$$O \equiv\!\!\!\!\cdots \ddot{S} \cdots O$$ (no se muestran los pares no compartidos del O)

Recuerde que las fórmulas de Lewis *no necesariamente muestran formas*. Las moléculas de SO_2 son angulares, no lineales.

Ahora debe resolver los ejercicios 60 y 62.

© Charles D. Winters

La rosa de la izquierda se encuentra en una atmosfera de dióxido de azufre, SO_2. El SO_2 gaseoso y sus soluciones se usan como agentes blanqueadores. Un proceso semejante se usa para blanquear la pulpa de madera antes de convertirla en papel.

Sugerencia para resolver problemas Algunas reglas para estructuras resonantes

En la resonancia intervienen fórmulas de Lewis aceptables distintas con la misma distribución de átomos, las cuales sólo difieren en la distribución de los pares electrónicos, nunca en la posición de los átomos. La estructura real de dicha molécula o ion es el promedio, o composición, de sus estructuras resonantes, pero esto no significa que los electrones se estén moviendo de un lugar a otro. Esta estructura promedio es más estable que cualquiera de las estructuras resonantes individuales.

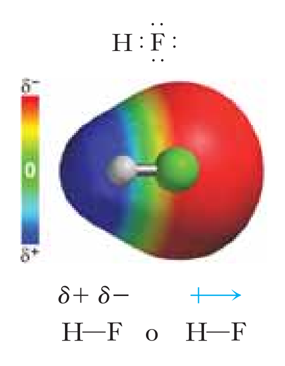
7.10 Enlaces covalentes polares y no polares

Los enlaces covalentes pueden ser *polares* o *no polares*. En un enlace **no polar**, como el de la molécula de hidrógeno, H_2 (H:H o H — H), el par electrónico está *compartido por igual* entre los dos núcleos de hidrógeno. Definimos la electronegatividad como la tendencia de un átomo a atraer electrones hacia sí mismo en un enlace químico (consulte la sección 5.6). Ambos átomos de hidrógeno tienen la misma electronegatividad, lo cual significa que los electrones que comparten son atraídos por igual hacia ambos núcleos de hidrógeno y, por lo tanto, pasan la misma cantidad de tiempo cerca de cada núcleo. En este enlace covalente no polar, la *densidad de electrones* es simétrica alrededor del plano perpendicular a la línea entre los dos núcleos. Esto es cierto para todas las *moléculas diatómicas* homonucleares, como H_2, O_2, N_2, F_2 y Cl_2, porque dos átomos idénticos tienen idéntica electronegatividad. Podemos generalizar:

▶ Una molécula **homonuclear** sólo tiene un tipo de átomo. Una molécula que posee dos o más tipos de átomos se describe como **heteronuclear**.

Los enlaces covalentes de todas las moléculas diatómicas homonucleares deben ser no polares.

H : F̤̈ :



$\overset{\delta+}{\text{H}}$—$\overset{\delta-}{\text{F}}$ o $\overset{\longmapsto}{\text{H—F}}$

Ahora consideraremos las *moléculas diatómicas heteronucleares*. Comenzamos por el hecho de que el fluoruro de hidrógeno, HF, es un gas a temperatura ambiente. Esto nos indica que es un compuesto covalente; también sabemos que el enlace H—F tiene cierto grado de polaridad porque los átomos de H y F no son idénticos y, por lo tanto, no atraen electrones por igual. Pero, ¿qué tan polar es este enlace?

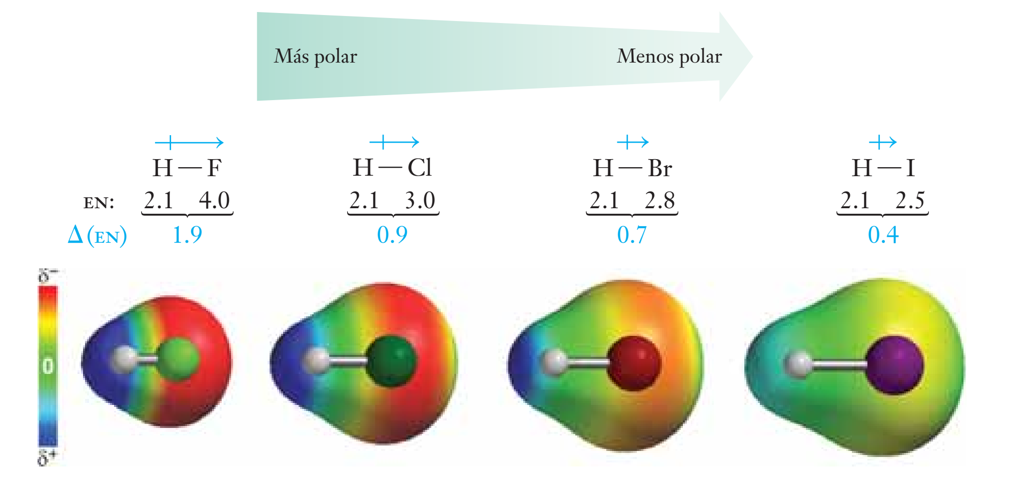
La electronegatividad del hidrógeno es 2.1 y la del flúor 4.0 (consulte la tabla 5.3). Es evidente que por su alta electronegatividad el átomo de F atrae al par de electrones compartidos con mucho más fuerza que el átomo de H. Podemos representar la estructura del HF como se muestra en el margen. La densidad electrónica experimenta distorsión en dirección del átomo F más electronegativo; este pequeño desplazamiento de la densidad electrónica deja al H algo positivo.

Los enlaces covalentes en los cuales los *pares electrónicos se comparten de manera desigual*, como el del HF, reciben el nombre de **enlaces covalentes polares**. Los dos tipos de notación que se usan para indicar enlaces polares se muestran en el margen.

▶ La palabra "dipolo" significa "dos polos". Aquí se refiere a los polos positivo y negativo que resultan de la separación de cargas en la molécula. En física, la flecha dipolo posee la definición opuesta, con el extremo final cruzado indicando una carga negativa y la punta de la flecha como una carga positiva. Aquí utilizaremos la notación química estándar, en que la flecha apunta desde una carga positiva hasta una carga negativa.

El símbolo δ^- sobre el átomo de F indica una "carga parcial negativa", lo cual significa que el extremo F de la molécula es un poco más negativo que el extremo H. El símbolo δ^+ sobre el átomo de H indica una "carga parcial positiva", o que el extremo H de la molécula es positivo *respecto* del extremo F. ¡*No* estamos diciendo que el hidrógeno tenga una carga de +1 o que el F tenga una de −1! La segunda forma de indicar la polaridad es dibujar una flecha en forma tal que la punta esté dirigida hacia el extremo negativo (F) del enlace y la parte trasera cruzada indique el extremo positivo (H).

La separación de carga en un enlace covalente polar genera un **dipolo** eléctrico. Esperamos que los dipolos de las moléculas covalentes HF, HCl, HBr y HI sean diferentes porque F, Cl, Br e I tienen distinta electronegatividad, lo que nos indica que los átomos de esos elementos exhiben tendencias diferentes a atraer el par de electrones que comparten con el hidrógeno. Señalamos estas diferencias como aquí se muestra, donde Δ(EN) es la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos que están unidos.



▶ Los valores de electronegatividad se encuentran en la tabla 5.3.

La flecha más larga indica el dipolo más grande, o la mayor separación de la densidad electrónica de la molécula (consulte la tabla 7.5). A modo de comparación, los valores de Δ(EN) de algunos compuestos iónicos típicos 1:1 son RbCl, 2.1; NaF, 3.0; y KCl, 2.1.

Ejemplo 7.10 Enlaces polares

Cada halógeno puede formar enlaces covalentes sencillos con los otros halógenos para formar los compuestos llamados *interhalógenos*; algunos ejemplos son ClF y BrF. Use los valores de electronegatividad de la tabla 5.3 para ordenar los siguientes enlaces sencillos del más polar al menos polar: F — F, F — Cl, F — Br, Cl — Br, Cl — I y Cl — Cl.

Estrategia

La polaridad de enlace disminuye conforme aumenta la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Podemos calcular el valor de Δ(EN) de cada enlace y luego ordenarlos según su valor decreciente de Δ(EN).

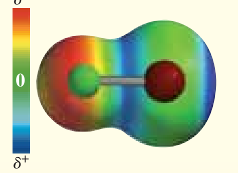
Respuesta

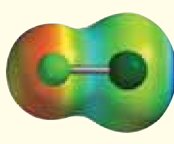
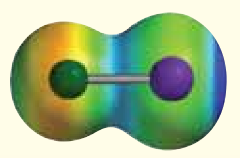
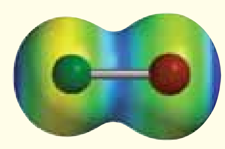
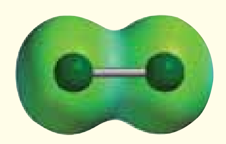
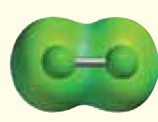
Sabemos que dos átomos de F tienen igual electronegatividad; por lo tanto, Δ(EN) de F — F debe ser cero, y el enlace F — F es no polar; el mismo razonamiento se aplica para Cl — Cl. Usamos los valores de la tabla 5.3 para calcular Δ(EN) de los demás pares, siempre restando el valor menor del mayor:

Elementos	Δ(EN)
F, Cl	$4.0 - 3.0 = 1.0$
F, Br	$4.0 - 2.8 = 1.2$
Cl, Br	$3.0 - 2.8 = 0.2$
Cl, I	$3.0 - 2.5 = 0.5$

El orden de los enlaces del más polar al menos polar es

	F — Br	F — Cl	Cl — I	Cl — Br	Cl — Cl	F — F
EN:	4.0 2.8	4.0 3.0	3.0 2.5	3.0 2.8	3.0 3.0	4.0 4.0
Δ(EN)	1.2	1.0	0.5	0.2	0	0



Sabemos que los halógenos disminuyen en electronegatividad según bajamos en el grupo, como los elementos en cualquier columna de la tabla periódica. En este ejemplo, F y Br son los halógenos que se encuentran más separados en la columna, por lo cual poseen la mayor diferencia de electronegatividad. El enlace F — Br es el más polar del ejemplo (más polar que F — Cl). Dos átomos similares poseen atracciones iguales por los electrones que comparten; entonces, cualquier enlace X — X como Cl — Cl o F — F debe ser no polar. (Su profesor podría solicitar que prediga algunas polaridades relacionadas a razonamientos como éste, incluso sin valores numéricos de electronegatividad.)

Ahora debe realizar el ejercicio 74.

7.11 Momentos dipolares

▶ $\mu = d \times q$

Es conveniente expresar la polaridad de los enlaces en una escala numérica. Indicamos la polaridad de una molécula por su momento dipolar, con el cual se mide la separación de carga de la molécula. El **momento dipolar**, μ, se define como el producto de la distancia, d, de separación de las cargas de igual magnitud pero de signo opuesto, y la magnitud de la carga, q. El momento dipolar se mide colocando una muestra de la sustancia entre dos placas y aplicando un voltaje. Esto provoca un desplazamiento pequeño de la densidad electrónica de cualquier molécula, de modo que el voltaje aplicado disminuye con mucha lentitud; sin embargo, las moléculas diatómicas que tienen enlaces polares, como HF, HCl y CO, tienden a orientarse por sí mismas en el campo eléctrico (figura 7.5). Esto hace que el voltaje que se mide entre las dos placas disminuya con más notoriedad para estas sustancias y decimos que estas moléculas son *polares*. Las moléculas como el F_2 o N_2 no se vuelven a orientar, así que el cambio de voltaje entre las placas se mantiene casi igual; decimos que estas moléculas son *no polares*.

En general, conforme aumenta la diferencia de electronegatividad de las moléculas diatómicas, también lo hacen los momentos dipolares medidos. Esto puede verse con claridad en los datos de los haluros de hidrógeno (consulte la tabla 7.5).

Tabla 7.5 Valores de Δ(EN) y momentos dipolares de algunas sustancias puras(gaseosas)

Sustancia	Δ (EN)	Momento dipolar (μ)*
HF	1.9	1.91 D
HCl	0.9	1.03 D
HBr	0.7	0.79 D
HI	0.4	0.38 D
H_2	0.0	0.00 D

*Los momentos dipolares suelen expresarse en debyes (D).

Desafortunadamente, los momentos dipolares asociados con los *enlaces individuales* sólo pueden medirse en moléculas diatómicas sencillas. Las *moléculas completas* deben someterse a medición en lugar de pares específicos de átomos; los valores de los momentos dipolares que se miden reflejan la polaridad *total* de las moléculas. Para las moléculas poliatómicas, son el resultado de todos los dipolos de enlace de las mismas. En el capítulo 8 veremos que las características estructurales como la geometría molecular y la presencia de pares de electrones no compartidos también afectan la polaridad de una molécula.

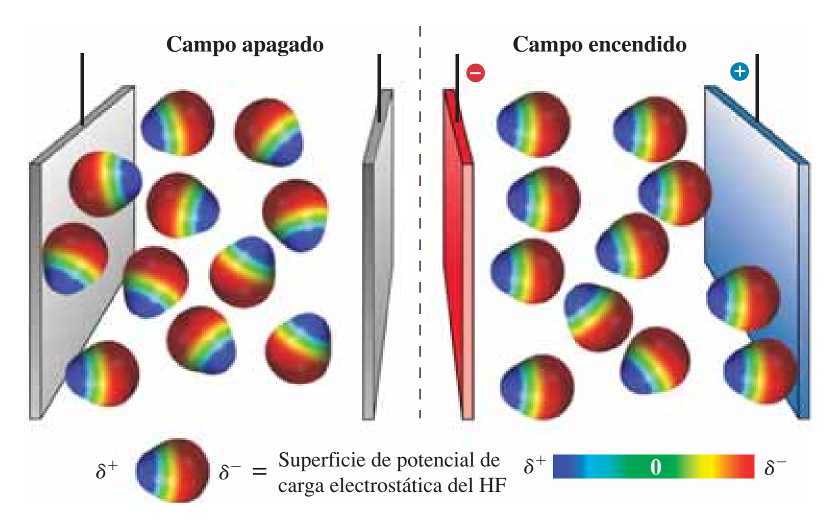


Figura 7.5 Cuando las moléculas polares como HF se someten a la acción de un campo eléctrico, tienden a alinearse muy poco en dirección opuesta a la del campo, lo cual reduce al mínimo la energía electrostática de las moléculas. Un campo eléctrico no causa la orientación de las moléculas no polares. En este dibujo el efecto se muestra con mucha exageración.

7.12 Intervalo continuo de tipos de enlace

Ahora aclararemos nuestra clasificación de tipos de enlace, ya que el grado de compartición o transferencia del electrón depende de la diferencia de electronegatividad entre los átomos enlazados. El enlace covalente no polar (*compartición equitativa* de pares electrónicos) es un extremo y tiene lugar cuando los átomos son idénticos (Δ(EN) es cero); el enlace iónico (*transferencia completa* de electrones) representa el otro extremo y tiene lugar cuando interactúan dos elementos con electronegatividad muy diferente (Δ(EN) es grande).

Los enlaces covalentes polares pueden considerarse como intermedios entre los enlaces covalentes puros (no polares) y los enlaces iónicos puros. En efecto, la polaridad de enlace a veces se describe en términos de *carácter iónico parcial*; éste suele aumentar con el incremento de la diferencia de electronegatividad entre los átomos que forman el enlace. Los cálculos con base en el momento dipolar medido del HCl gaseoso indican alrededor del 17% de "carácter iónico".

Cuando la interacción entre cationes y aniones es muy fuerte, existe cierto grado de compartición electrónica. En estos casos podemos considerar que el compuesto iónico también tiene cierto *carácter covalente parcial*. Por ejemplo, la alta densidad de carga del muy pequeño ion Li^+ causa distorsión de los aniones grandes cuando se acercan. La distorsión causa atracción de densidad electrónica desde el anión a la región entre éste y el ion Li^+, lo cual da a los compuestos del litio un grado mayor de carácter covalente que el de los compuestos de los demás metales alcalinos.

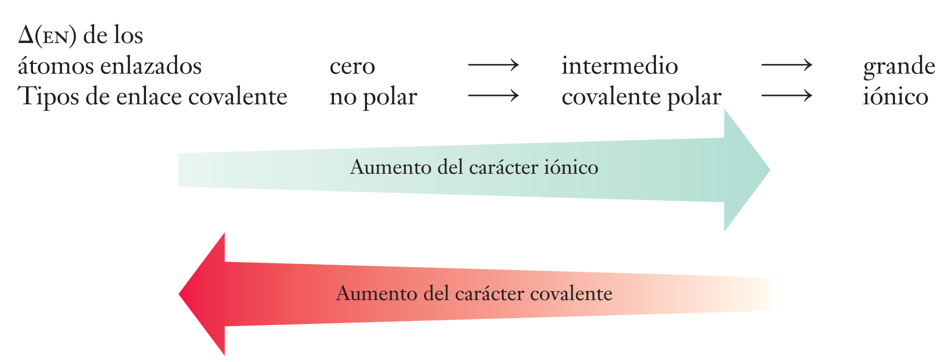
Casi todos los enlaces tienen tanto carácter iónico como covalente; por medios experimentales, es común identificar el carácter de un tipo dado de enlace como "más cercano" a uno u otro tipo extremo; encontramos que resulta útil y conveniente usar la clasificación de los tipos de enlace principales para describir sustancias sencillas, teniendo en mente que representan intervalos de comportamiento.

Antes que nada, debemos percatarnos de que cualquier clasificación de un compuesto que pudiéramos sugerir con base en las propiedades electrónicas *debe* ser congruente con las propiedades físicas de las sustancias iónicas y covalentes que se describieron al comienzo del capítulo. Por ejemplo, la diferencia de electronegatividad del HCl es bastante grande (0.9) y sus soluciones acuosas conducen la electricidad; sin embargo, ahora sabemos que no podemos verlo como compuesto iónico porque es un gas y no un sólido a temperatura ambiente. El HCl líquido no conduce la corriente eléctrica.

▶ El HCl se *ioniza* en solución acuosa. Estudiaremos más sobre este comportamiento en el capítulo 10.

Mencionaremos otro aspecto de la clasificación de compuestos como iónicos o covalentes. No todos los iones son simples átomos con carga. Muchos son grupos pequeños de átomos unidos en forma covalente, aunque sigan teniendo un exceso de carga positiva o negativa. Algunos ejemplos de estos *iones poliatómicos* son el ion amonio, NH_4^+, el ion sulfato, SO_4^{2-}, y el ion nitrato, NO_3^-. Un compuesto como el sulfato de potasio, K_2SO_4, se compone de iones potasio, K^+, y iones sulfato, SO_4^{2-}, en proporción de 2:1. Debemos advertir que este compuesto tiene tanto enlaces covalentes (hay electrones compartidos *en* el ion sulfato) como enlaces iónicos (atracción electrostática *entre* los iones sulfato y potasio); sin embargo, clasificamos este compuesto como *iónico* porque es un sólido de alto punto de fusión (p. f. = 1069 °C), conduce la electricidad tanto fundido como en solución acuosa y exhibe otras propiedades que solemos asociar con los compuestos iónicos. En otras palabras, el ion sulfato está unido por enlaces covalentes, pero las fuerzas que mantienen unida a la sustancia *en conjunto* son iónicas.

En resumen, podemos describir el enlace químico como un continuo que puede representarse como



TÉRMINOS CLAVE

Ácido de Lewis Sustancia que acepta un par de electrones de otra especie para compartirlos.

Anión Ion con carga negativa; esto es, ion en el que un átomo o grupo de átomos tiene más electrones que protones.

Base de Lewis Sustancia que cede un par de electrones para ser compartido.

Capa de valencia expandida Describe a un átomo de los grupos A (representativos) que tiene más de ocho electrones en su capa de valencia.

Carga formal Carga hipotética de un átomo de una molécula o ion unidos en forma covalente; electrones enlazantes que se cuentan como si estuvieran compartidos de manera equitativa entre dos átomos enlazados.

Catión Ion con carga positiva; esto es, un ion en el átomo o grupo de átomos que tiene menos electrones que protones.

Compuesto binario Compuesto que consta de dos elementos; puede ser iónico o covalente.

Compuesto covalente Compuesto en el que predominan los enlaces covalentes.

Compuesto deficiente de electrones Compuesto que tiene al menos un átomo (diferente del H) con menos de ocho electrones en su capa de valencia.

Compuesto iónico Compuesto en el que predominan los enlaces iónicos.

Debye Unidad que se emplea para expresar momentos dipolares.

Deslocalización de electrones Se refiere a los electrones enlazantes distribuidos en más de dos átomos de los que los mantienen unidos; ocurre en especies que exhiben resonancia.

Dipolo Se atribuye a la separación de carga entre dos átomos unidos en forma covalente.

Electrones de valencia Electrones *s* y *p* de la capa más externa de un átomo.

Energía de disociación de enlace Estabilización de un par unido de átomos en comparación con los mismos átomos cuando están separados. Energía que se necesita para romper el enlace entre un par de átomos. Conocida también como *energía de enlace*.

Energía de enlace Véase *Energía de disociación de enlace*.

Enlace covalente Enlace químico que se forma cuando dos átomos comparten uno o más pares electrónicos.

Enlace doble Enlace covalente que se forma cuando dos átomos comparten cuatro electrones (dos pares).

Enlace iónico Atracción de grandes números de iones de carga opuesta (cationes y aniones) para formar un sólido. Los iones resultan de la transferencia de uno o más electrones de un átomo o grupo de átomos a otro.

Enlace no polar Enlace covalente entre dos átomos de igual electronegatividad, de modo que la densidad electrónica está distribuida en forma simétrica.

Enlace polar Enlace covalente entre dos átomos de electronegatividad diferente, en forma tal que la densidad electrónica está distribuida de manera asimétrica.

Enlace sencillo Enlace covalente que se forma cuando dos átomos comparten dos electrones (un par).

Enlace triple Enlace covalente que se forma cuando dos átomos comparten seis electrones (tres pares).

Enlaces químicos Fuerzas de atracción que mantienen unidos a los átomos de elementos y compuestos.

Fórmula de Lewis Representación de una molécula, ion o unidad formular en la que se muestran los símbolos atómicos y sólo los electrones de la capa más externa; no representa la forma de la molécula o ion. Cada par de electrones enlazante puede representarse por un par de puntos (fórmula de puntos de Lewis) o por una línea (fórmula de líneas de Lewis).

Heteronuclear Que se compone de elementos distintos.

Hipervalente Véase *Capa de valencia expandida*.

Homonuclear Que se compone de un solo elemento.

Ion Átomo o grupo de átomos con carga eléctrica.

Ion monoatómico Ion que se compone de un solo átomo.

Ion poliatómico Ion que se compone de más de un átomo.

Longitud de enlace Distancia entre los centros (núcleos) de dos átomos enlazados.

Momento dipolar (μ) Producto de la distancia que separa a cargas opuestas de igual magnitud y la magnitud de la carga; medida de la polaridad de un enlace o molécula. Un momento dipolar medido se refiere al momento dipolar de la molécula en conjunto.

Par enlazante Par de electrones que forma un enlace covalente. También se llama *par compartido*.

Par no compartido Par de electrones que reside en un átomo y no está compartido con otros átomos; *par solitario*.

Par solitario Véase *Par no compartido*.

Regla del octeto Muchos elementos representativos comparten al menos ocho electrones de su capa de valencia cuando forman compuestos moleculares o iónicos; existen algunas limitaciones.

Resonancia Concepto en el que dos o más fórmulas de Lewis con la misma distribución atómica (estructuras resonantes) se emplean para describir los enlaces de una molécula o ion.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Enlace químico: ideas básicas

1. ¿Qué tipo de fuerza se asocia con el enlace químico? Explique las diferencias entre el enlace iónico y el enlace covalente.
2. ¿Qué tipo de enlace (iónico o covalente) predice para los productos que resultan de la combinación de los elementos siguientes? *a*) K + Cl_2; *b*) C + O_2; *c*) N_2 + O_2; *d*) S + O_2.
3. ¿Por qué los enlaces covalentes reciben el nombre de enlaces direccionales mientras que el enlace iónico se llama no direccional?
4. *a*) ¿Qué nos muestran las fórmulas de átomos de Lewis? *b*) Escriba la fórmula de puntos de Lewis de los átomos siguientes: He, Si, P, Ne, Mg, I.
5. Escriba la fórmula de puntos de Lewis de los átomos siguientes: B, C, S, As, Ge, Te.
6. Describa los tipos de enlace del clorato de sodio, $NaClO_3$.

Na^+ [:Ö—Cl(—:Ö:)—Ö:]⁻

7. Describa los tipos de enlace del cloruro de amonio, NH_4Cl.

[H—N(H)(H)—H]⁺   :Cl:⁻

8. Con base en la posición de los pares de elementos siguientes en la tabla periódica, prediga si el enlace entre los dos es primordialmente iónico o covalente. Justifique sus respuestas. *a*) Ca y Cl, *b*) P y O, *c*) Br y I, *d*) Na y I, *e*) Si y Br, *f*) Ba y F.
9. Prediga si el enlace entre los pares de elementos siguientes es primordialmente iónico o covalente. Justifique sus respuestas. *a*) Rb y Cl, *b*) N y O, *c*) Ca y F, *d*) N y S, *e*) C y F, *f*) K y O.
10. Clasifique los compuestos siguientes como iónicos o covalentes: *a*) $Ca(NO_3)_2$; *b*) H_2Se; *c*) KNO_3; *d*) $CaCl_2$; *e*) H_2CO_3; *f*) NCl_3; *g*) Li_2O; *h*) N_2H_4; *i*) $SOCl_2$.

Enlace iónico

11. Describa qué le sucede al electrón (o electrones) de valencia cuando se combinan un átomo metálico y un átomo no metálico para formar un compuesto iónico.
12. ▲ Describa un cristal iónico. ¿Qué factores podrían determinar la distribución geométrica de los iones?
13. ¿Por qué los compuestos iónicos sólidos son muy malos conductores de la electricidad? ¿Por qué la conductividad aumenta cuando un compuesto iónico se funde o se disuelve en agua?
14. Escriba la fórmula del compuesto iónico que se forma entre los pares de elementos siguientes: *a*) Ca y Cl_2, *b*) K y S_2, *c*) Fe y Br_3.
15. Escriba la fórmula del compuesto iónico que se forma entre los pares de elementos siguientes: *a*) Li y O_2, *b*) K y Se, *c*) Mg y Br_2.
16. Cuando un metal de transición *d* se ioniza, pierde sus electrones más externos *s* antes de perder alguno de los electrones *d*. Mediante el uso de la representación [gas noble] $(n-1)d^x$, escriba la configuración electrónica más externa de los iones siguientes: *a*) Cr^{3+}, *b*) Mn^{2+}, *c*) Ag^+, *d*) Fe^{3+}, *e*) Cu^{2+}, *f*) Sc^{2+}, *g*) Fe^{2+}.
17. ¿Cuáles de las fórmulas siguientes no representan en forma correcta compuestos iónicos binarios estables? ¿Por qué? $MgBr_3$; NaS; AlF_4; SrS_2; Ca_2O_3; $NaBr_2$; NCl_4; $LiSe_2$; NaO.
18. ¿Cuáles de las fórmulas siguientes no representan en forma correcta compuestos iónicos binarios estables? ¿Por qué? MgI; $Al(OH)_2$; InF_2; CO_4; $RbCl_2$; CsS; Be_3O.
19. *a*) Escriba las fórmulas de Lewis de los iones positivos y negativos de estos compuestos: $SrBr_2$, K_2O, Ca_3P_2, GaF_3, Bi_2O_3. *b*) ¿Cuáles de estos iones no tienen configuración de gas noble?
20. Escriba la fórmula de dos cationes que tienen las configuraciones electrónicas siguientes en su nivel de energía ocupado *más alto*: *a*) $3s^23p^6$; *b*) $6s^26p^6$.
21. Escriba la fórmula de dos aniones que tengan la configuración electrónica que se indicó en el ejercicio 20.

Enlace covalente: conceptos generales

22. ¿Qué nos dice la figura 7.4 sobre las fuerzas de atracción y repulsión de una molécula de hidrógeno?
23. Mencione la diferencia entre moléculas diatómicas homonucleares y heteronucleares.
24. ¿Cuántos electrones comparten dos átomos en *a*) un enlace covalente sencillo, *b*) un enlace covalente doble y *c*) un enlace covalente triple?
25. ¿Cuál es el número máximo de enlaces covalentes que puede formar un elemento del segundo periodo? ¿De qué manera los elementos representativos que siguen a los del segundo periodo podrían formar más de este numero de enlaces covalentes?
26. Complete la tabla siguiente con los datos de las tablas 7.3 y 7.4. Compare la energía y longitud de los

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

enlaces sencillo, doble y triple entre carbono y oxígeno. A continuación compare los cambios entre los enlaces sencillo, doble y triple carbono-oxígeno con los correspondientes a los enlaces carbono-carbono.

	Enlace sencillo C—O	**Enlace doble C═O**	**Enlace triple C≡O**
Energía de enlace (kJ/mol)	—	—	—
Longitud de enlace (Å)	—	—	—

27. Complete la tabla siguiente con los datos de las tablas 7.3 y 7.4. Compare la energía y longitud de los enlaces sencillo, doble y triple entre carbono y nitrógeno. A continuación compare los cambios entre los enlaces sencillo, doble y triple carbono-nitrógeno con los correspondientes a los enlaces carbono-carbono.

	Enlace sencillo C—N	**Enlace doble C═N**	**Enlace triple C≡N**
Energía de enlace (kJ/mol)	—	—	—
Longitud de enlace (Å)	—	—	—

Fórmulas de Lewis de moléculas y iones poliatómicos

28. ¿Qué información sobre el enlace químico de un compuesto o ion puede dar una fórmula de Lewis? ¿Que información sobre el enlace no está representada en forma directa en una fórmula de Lewis?

29. Escriba la fórmula de Lewis de las especies siguientes: H_2, N_2, I_2, HCl, HI.

30. Escriba la fórmula de Lewis de las especies siguientes: H_2O, NH_3, OH^-, Br^-.

31. Use fórmulas de Lewis para representar las moléculas covalentes que forman estos pares de elementos y escriba sólo estructuras que satisfagan la regla del octeto. *a*) P y H, *b*) As y Br, *c*) N y Cl, *d*) Si y Cl.

32. Use fórmulas de Lewis para representar las moléculas covalentes que forman estos pares de elementos y escriba sólo estructuras que satisfagan la regla del octeto. *a*) S y Cl, *b*) As y F, *c*) I y Cl, *d*) Se y Cl.

33. Determine el número total de electrones de valencia de las moléculas o iones siguientes: *a*) NH2⁻, *b*) ClO_2^-, *c*) HCN, *d*) $SnCl_4$.

34. ¿Cuántos electrones de valencia tienen estas moléculas o iones? *a*) H_2Se; *b*) PCl_3; *c*) ClO_4^-; *d*) OH^-.

35. Escriba la estructura de Lewis de las moléculas o iones del ejercicio 33.

36. Escriba la estructura de Lewis de las moléculas o iones del ejercicio 34.

37. Escriba la estructura de Lewis de las moléculas o iones siguientes: *a*) ClO_3^-, *b*) C_2H_6O (dos posibilidades), *c*) HOCl, *d*) SO_3^{2-}.

38. Escriba la estructura de Lewis de las moléculas o iones siguientes: *a*) H_2CO; *b*) ClBr; *c*) BF_4^-; *d*) PO_4^{3-}, *e*) $HClO_3$.

39. ▲ Mencione un elemento que con nitrógeno pueda formar: *a*) un enlace principalmente iónico, *b*) un enlace covalente polar, y *c*) un enlace covalente no polar (diferente de otro átomo de nitrógeno). ¿Cómo se determina qué elemento va a formar cada tipo de enlace con el nitrógeno? ¿El elemento que forma el enlace polar covalente con el nitrógeno puede formar un enlace polar covalente con cualquier otro elemento?

40. ▲ ¿Por qué los átomos de dos no metales usualmente forman un compuesto al compartir electrones de valencia como si se tratara de la formación de compuestos iónicos, en lugar de transferir los electrones?

41. Escriba la fórmula de Lewis del para estas moléculas o iones *a*) ClF; *b*) H_2Se; *c*) BF_4^-; y *d*) PO_4^{3-}.

42. Escriba la fórmula de Lewis de CCl_4, SiF_4 y PbI_4. Explique las semejanzas.

Cargas formales

43. Asigne la carga formal a cada átomo de las especies siguientes:

a) Cl—O(—Cl)

b) O—S═O

c) O—Cl(O)(O)—O—Cl(O)(O)—O

d) $[O═C(—O)—O]^{2-}$

e) $[ClO_4]^-$ (O—Cl(—O)(—O)—O)

44. Asigne la carga formal a cada átomo de las especies siguientes:

a) F—As(—F)—F

b) PF_5

c) O═C═O

d) $[O═N═O]^+$

e) $[AlCl_4]^-$ (Cl—Al(—Cl)(—Cl)—Cl)

45. ¿Cuál es la carga formal del átomo indicado en cada una de las siguientes especies? *a*) en el azufre de SO_2; *b*) en el nitrógeno de N_2H_4; *c*) en cada uno de los átomos de oxígeno del ozono, O_3.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

46. Escriba la fórmula de Lewis de seis estructuras resonantes diferentes del ion sulfato, SO_4^{2-}. Indique todas las cargas formales y prediga qué distribución es la menos estable y justifique su selección. (*Sugerencia*: la respuesta debe incluir estructuras resonantes que tengan más de un octeto de electrones alrededor del átomo de azufre.)

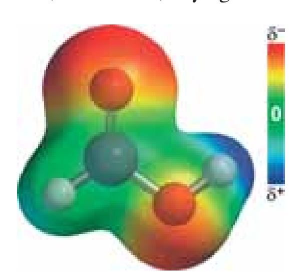
47. La fórmula del ion tiocianato es SCN^-. Escriba dos fórmulas de Lewis para este ion, una con dos enlaces dobles y una con un enlace sencillo y un enlace triple.

Calcule las cargas formales para cada átomo en ambas fórmulas de Lewis. ¿Cuál estructura es más probable?

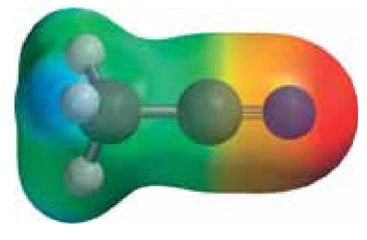
Más fórmulas de Lewis

48. Escriba la fórmula de Lewis del butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, y el propano, $CH_3CH_2CH_3$, y describa la naturaleza del enlace indicado: $CH_3CH_2 — CH_2CH_3$ y $CH_3 — CH_2CH_3$.

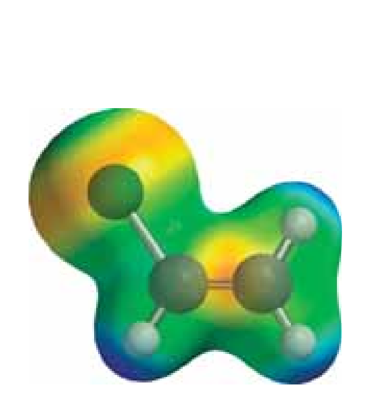
49. Escriba estructuras de Lewis de las moléculas siguientes: *a*) Acido fórmico, HCOOH, cuya gráfica de PCE es:



b) Acetonitrilo, CH_3CN,



c) Cloruro de vinilo, CH_2CHCl, molécula a partir de la cual se fabrican materiales plásticos de PVC.



© Charles D. Winters

Tubo de PVC

50. Escriba la estructura de Lewis de las moléculas siguientes: *a*) tetrafluoroetileno, C_2F_4, molécula a partir de la cual se fabrica el teflón; *b*) Acrilonitrilo, CH_2CHCN, molécula con la que se fabrica el orlón.

© Charles D. Winters

Sartén revestido de teflón

Limitaciones a la regla del octeto

51. Escriba la fórmula de Lewis para el difluoruro de azufre (SF_2) y el hexafluoruro de azufre (SF_6). ¿Alguno de estos es una excepción a la regla del octeto?

52. Escriba la fórmula de Lewis de los compuestos covalentes siguientes. ¿En cuáles hay al menos un átomo que comparta menos de un octeto de electrones de valencia? *a*) $BeBr_2$, *b*) BBr_3, *c*) NCl_3, *d*) $AlCl_3$.

53. ¿En cuáles de las especies siguientes hay al menos un átomo que no cumpla la regla del octeto?

a) :F̤̈—C̤̈l: *b*) :Ö—C̤l—Ö: *c*) :F̤̈—Ẍ̤e—F̤̈:

d) $\left[\begin{array}{c} :\ddot{O}: \\ | \\ :\ddot{O}—Cl—\ddot{O}: \\ | \\ :\ddot{O}: \end{array}\right]^-$

54. Escriba la fórmula de Lewis de las moléculas o iones siguientes. ¿Cuáles tienen al menos un átomo que comparta menos de un octeto de electrones de valencia? *a*) CH_2Cl_2, *b*) BF_3, *c*) BCl^{4-}, *d*) AlF^{4-}.

55. ▲ No se sabe que alguna de las especies que se muestran tenga existencia real. Identifique la equivocación en cada una.

a) :C̤̈l—S̈=Ö:

b) H—H—Ö—P̈(—:C̤̈l:)—C̤̈l:

c) :O≡N—Ö: $^-$

d) Na—Ö: (con Na enlazado al O)

e) :Ö:Ö:C̤̈l: $^-$

56. ¿En cuál de las siguientes especies el átomo central obedece la regla del octeto: NO_2, SF_4, NH_3, SO_3, ClO_2 y ClO_2^-? ¿Algunas de estas especies son moléculas o iones con electrones impares?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Estructuras resonantes

57. ¿Qué significa el termino "resonancia"?. ¿Las estructuras resonantes que escribimos representan la realidad del enlace de esa sustancia? Explique su respuesta.

58. Un examen cuidadoso de la molécula de ozono indica que los dos átomos de oxígeno de los extremos están a la misma distancia del átomo de oxígeno central. Escriba fórmulas de Lewis o estructuras resonantes acordes con esta observación.

59. Escriba estructuras resonantes para: *a)* NO_2^-; *b)* NNO; *c)* HCO_2^-.

60. ▲ Podemos escribir dos estructuras resonantes del tolueno, $C_6H_5CH_3$:

H—C=C—H ... ⟷ ...

¿Cómo esperaría que fueran las longitudes de enlace carbono-carbono del anillo de seis miembros del tolueno comparadas con la longitud de enlace carbono-carbono entre el grupo CH_3 y el átomo de carbono del anillo al que está unido?

61. Escriba estructuras resonantes del ion acetato, CH_3COO^-.

62. Escriba estructuras resonantes para cada uno de los siguientes iones. *a)* NO_2^-; *b)* BrO_3^-; *c)* PO_4^{3-}. (*Sugerencia*: considere que tanto Br como P comparten más de un octeto de electrones de tal manera que ambos forman por lo menos un enlace doble.)

Ejercicios mixtos

63. ▲ Suponga que "El" es el símbolo general de un elemento representativo. En cada caso, ¿en qué grupo periódico se ubica el "El"? Justifique sus respuestas y dé un ejemplo específico de cada uno.

a) $[:\ddot{O}—\ddot{E}l—\ddot{O}:$ con $:\ddot{O}:$ unido a El$]^-$ *c)* $H—\ddot{O}—\ddot{E}l{=}\ddot{O}$

b) $[:\ddot{O}:$ / $:\ddot{O}—El—\ddot{O}:$ / $:\ddot{O}:]^{2-}$ *d)* $H—\ddot{O}—\ddot{E}l—H$ con H unido a El

64. ▲ Suponga que "El" es el símbolo general de un elemento representativo. En cada caso, ¿en qué grupo periódico se ubica el "El"? Justifique sus respuestas y dé un ejemplo específico de cada uno.

a) $:\ddot{B}r—\ddot{E}l—\ddot{B}r:$ con $:\ddot{B}r:$ unido a El *c)* $\ddot{O}::El::\ddot{O}$

b) $[H—El—H$ con H arriba y H abajo$]^+$ *d)* $[H:\ddot{E}l:H$ con H abajo$]^+$

65. Muchas manchas comunes, como las de chocolate y otros alimentos grasosos, pueden eliminarse con solventes de lavado en seco como el tetracloroetileno, C_2Cl_4. ¿Es el C_2Cl_4 iónico o covalente? Escriba su fórmula de Lewis.

66. ▲ Escriba fórmulas de Lewis aceptables de los siguientes contaminantes del aire comunes: *a)* SO_2, *b)* NO_2, *c)* CO, *d)* O_3 (ozono), *e)* SO_3, *f)* $(NH_4)_2SO_4$. ¿Cuál es sólido? ¿Cuáles exhiben resonancia? ¿Cuáles no cumplen la regla del octeto?

Carácter iónico frente a carácter covalente y polaridad de enlace

67. Mencione la diferencia entre enlaces covalentes polares y no polares.

68. ¿Por qué una molécula de HCl es polar y una de Cl_2 es no polar?

69. ¿Cómo podemos predecir si el enlace químico entre dos elementos puede ser iónico?

70. Utilizando tan sólo la tabla periódica (no una tabla de electronegatividades), ¿cuál de estos es más probable que sea el enlace más polar? Justifique su respuesta. *a)* C — F; *b)* S — F; *c)* Si — F; *d)* O — F

71. Por lo general, los compuestos iónicos tienen mayor punto de fusión que los compuestos covalentes. ¿Cuál es la principal diferencia en la estructura de los compuestos iónicos y covalentes que explique la diferencia de los puntos de fusión?

72. Explique por qué los electrones del enlace covalente carbono-flúor están más desplazados hacia el átomo de halógeno que en el enlace covalente carbono-bromo.

73. ¿Por qué sólo mostramos cargas parciales, y no totales, en los átomos de una molécula polar?

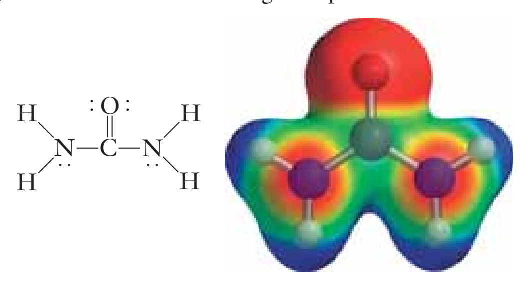
74. En cada par de enlaces, señale el enlace más polar. Utilice los símbolos $\delta+$ y $\delta-$ para indicar la dirección de la polaridad de cada enlace. *a)* C — O y C — N, *b)* N — Cl y C — S, *c)* P — H y P — N, *d)* B — H y B — I.

75. La molécula que se muestra abajo es de urea, un compuesto que se emplea en plásticos y fertilizantes. *a)* ¿Cuáles enlaces de esta molécula son polares y cuáles

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

no polares? *b*) ¿Cuál es el enlace más polar de la molécula? ¿Qué átomo es el extremo negativo parcial de este enlace?



76. *a*) Dos de los pares siguientes de elementos pueden formar enlaces iónicos, ¿cuáles son? I y H; C y F; Ba y F; N y F; K y O. *b*) De los tres pares que restan, ¿cuál forma el enlace covalente más polar y cuál el menos polar?

77. *a*) Escriba tres enlaces covalentes razonablemente no polares entre átomos distintos. *b*) Escriba tres pares de elementos cuyos compuestos exhibirían carácter iónico extremo.

78. Clasifique el enlace entre los pares de átomos siguientes como iónico, covalente polar y covalente no polar. *a*) K y O, *b*) Br y I, *c*) Na y H, *d*) O y O, *e*) H y O.

79. En los siguientes incisos, indique si el enlace es fundamentalmente iónico o covalente. *a*) Sodio y yodo en el yoduro de sodio, *b*) berilio y ion nitrato en el nitrato de berilio, *c*) el enlace carbono-carbono en el CH_3CH_3, *d*) carbono y oxígeno en el monóxido de carbono; *e*) fósforo y oxígeno en el ion fosfato.

80. En cada uno de los siguientes pares de átomos enlazados, seleccione el que puede tener la mayor proporción de "carácter iónico". *a*) Na—Cl o Mg—Cl; *b*) Ca—S o Fe—S; *c*) Al—Br u O—Br; *d*) Ra—H o C—H.

81. En cada uno de los siguientes pares de átomos enlazados, seleccione el que puede tener la mayor proporción de "carácter covalente". *a*) K—Br o Cr—Br; *b*) Li—O o H—O; *c*) Al—Cl o C—Cl; *d*) As—S o S—O.

Ejercicios conceptuales

82. Cuando se le pidió a un estudiante que diera un ejemplo de estructura resonante, dibujó lo siguiente. ¿Por qué es incorrecto este ejemplo?

H—C(=O)—CH₂—H ⟷ H—C(OH)=CH₂

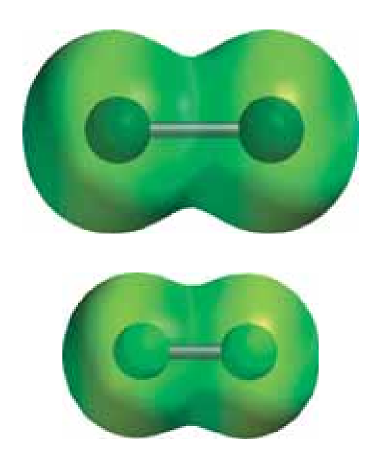
83. ¿Por qué el siguiente no es un ejemplo de estructuras resonantes?

:S̤̈—C≡N: ⟷ :S̤̈—N≡C:

84. Describa las circunstancias en las cuales se esperaría que un enlace exhibiera el 100% de "carácter covalente" y el 0% de "carácter iónico". Dé un ejemplo de enlace entre dos átomos en el cual se pronosticaría que tuviera el 0% de "carácter iónico".

85. Seleccione una gráfica de potencial de carga electrostática (PCE) de una molécula diatómica heteronuclear que encuentre en este capítulo. ¿La gráfica que seleccionó refleja lo que hasta ahora ha aprendido en este libro sobre tamaño atómico y electronegatividad?

86. A continuación aparecen graficas de potencial de carga electrostática (PCE) de Cl_2 y F_2. ¿Cuál es la del Cl_2? ¿Cómo podría explicarlo?



87. Si alguien utiliza los valores del radio atómico de la figura 5.1 para calcular la longitud de los enlaces H—C, H—N y H—O, ¿los valores calculados coincidirían con los que se encuentran en la tabla 7.4? ¿Hay concordancia en la tendencia de la longitud de enlace con la posición de los elementos en la tabla periódica?

88. En la tabla 7.4, ¿existe alguna indicación de alguna tendencia de que la longitud de enlace vaya en aumento si los miembros de un grupo aumentan de tamaño al recorrer en descenso la tabla periódica?

89. A menudo un catión monoatómico posee una carga de +1, +2 o +3. Un anión monoatómico usualmente posee una carga de −1, −2 o −3. Considere todas las posibles combinaciones de cationes monoatómicos (M^+, M^{2+} o M^{3+}) con un anión monoatómico (X^-, X^{2-} o X^{3-}) ¿Cuántas combinaciones posibles hay? ¿Cuál sería la fórmula más sencilla para un compuesto neutro formado por cada una de esas combinaciones? ¿Alguna de esas fórmulas es la misma? Con todas juntas, derivadas de estas combinaciones, ¿cuántas fórmulas simples diferentes tenemos?

90. Se asume regularmente que cuando un metal se combina con un no metal, el compuesto resultante es iónico. De forma alterna, si las diferencias de electronegatividades entre dos elementos son grandes, el compuesto que se forma seguramente será iónico. Pero la prueba última es examinar experimentalmente las propiedades del compuesto generado: ¿se *comporta* como un compuesto iónico? Compare las características generales de los compuestos iónicos y covalentes con las propiedades específicas de los siguientes compuestos metal/no metal.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

¿Parecen comportarse como compuestos iónicos o covalentes?

	Color	Densidad (g/cm^3)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Solubilidad en H_2O ($g/100\ cm^3$)
$SnCl_2$	blanco	3.95	246	623	83.9
$SnCl_4$	sin color	2.23	−33	114	se descompone
$SnBr_2$	amarillo	5.12	216	620	85
$SnBr_4$	blanco	3.34	31	202	muy soluble
SnI_2	rojo	5.28	320	714	0.99
SnI_4	naranja −rojizo	4.56	143	364	se descompone
$PbCl_2$	blanco	5.85	501	950	0.99
$PbCl_4$	amarillo	3.18	−15	50	se descompone

¿Qué diferencia hace la carga del ion metálico en el tipo de compuesto formado?

Construyendo su conocimiento

91. *a*) ¿Cuántas moles de electrones se transfieren cuando 10.0 g de magnesio reaccionan casi en su totalidad con 10.0 g de flúor para formar MgF_2? *b*) ¿Cuántos electrones se transfirieron? *c*) Investigue el valor de la carga del electrón en coulombs. ¿Cuál es la carga total, en coulombs, que se transfirió?

92. Escriba la fórmula del compuesto que se forma entre *a*) calcio y nitrógeno, *b*) aluminio y oxígeno, *c*) potasio y selenio, *d*) estroncio y bromo. Clasifique cada compuesto como covalente o iónico.

93. ▲ Escriba la fórmula de Lewis de la molécula de ácido nítrico (HNO_3) que tenga coherencia con los siguientes datos de longitudes de enlace: 1.405 Å del enlace entre el átomo de nitrógeno y el átomo de oxígeno que está unido al átomo de hidrógeno; 1.206 Å de los enlaces entre el átomo de nitrógeno y cada uno de los otros átomos de oxígeno.

Solución de ácido nítrico

94. Escriba las ecuaciones iónica total y iónica neta de la reacción entre los pares siguientes de compuestos en solución acuosa. A continuación escriba la fórmula de Lewis de cada especie en esas ecuaciones. *a*) HCN y NaOH, *b*) HCl y NaOH, *c*) $CaCl_2$ y Na_2CO_3.

95. Dibuje una porción de una solución acuosa de NaCl y escriba la fórmula de Lewis de las especies del soluto y del solvente. Sugiera la posición relativa de cada especie respecto de las demás.

96. Dibuje una porción de una solución acuosa de CH_3COOH. Escriba la fórmula de Lewis de las especies del soluto y del solvente. Sugiera la posición relativa de cada especie respecto de las demás.

97. Las siguientes propiedades pueden encontrarse en un *Manual de física y química*:
Canfor, $C_{10}H_{16}O$: cristales sin color, densidad relativa 0.990 a 25 °C; se sublima a 204 °C; insoluble en agua; muy soluble en alcohol y éter.
Cloruro de prasiodimio, $PrCl_3$: cristales en forma de aguja azul-verdosos; densidad relativa, 4.02; punto de fusión 786 °C; punto de ebullición, 1700 °C; solubilidad en agua fría, 103.9 g/100 mL H_2O; muy soluble en agua caliente.
¿Podría describir cada uno como iónico o covalente? ¿Por qué?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de la información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

98. Busque las propiedades del NaCl y el PCl_3 en el *Manual de química y física*. ¿Por qué describimos al NaCl como compuesto iónico y al PCl_3 como compuesto covalente?

99. Investigue el momento dipolar para el monóxido de carbono (CO). ¿Cómo se compara con las cargas formales calculadas con la estructura de puntos de Lewis? ¿Qué nos dice esto acerca del significado físico de las cargas formales para esta molécula? ¿Cómo se ajustan los valores de electronegatividad de los átomos con el momento dipolo?

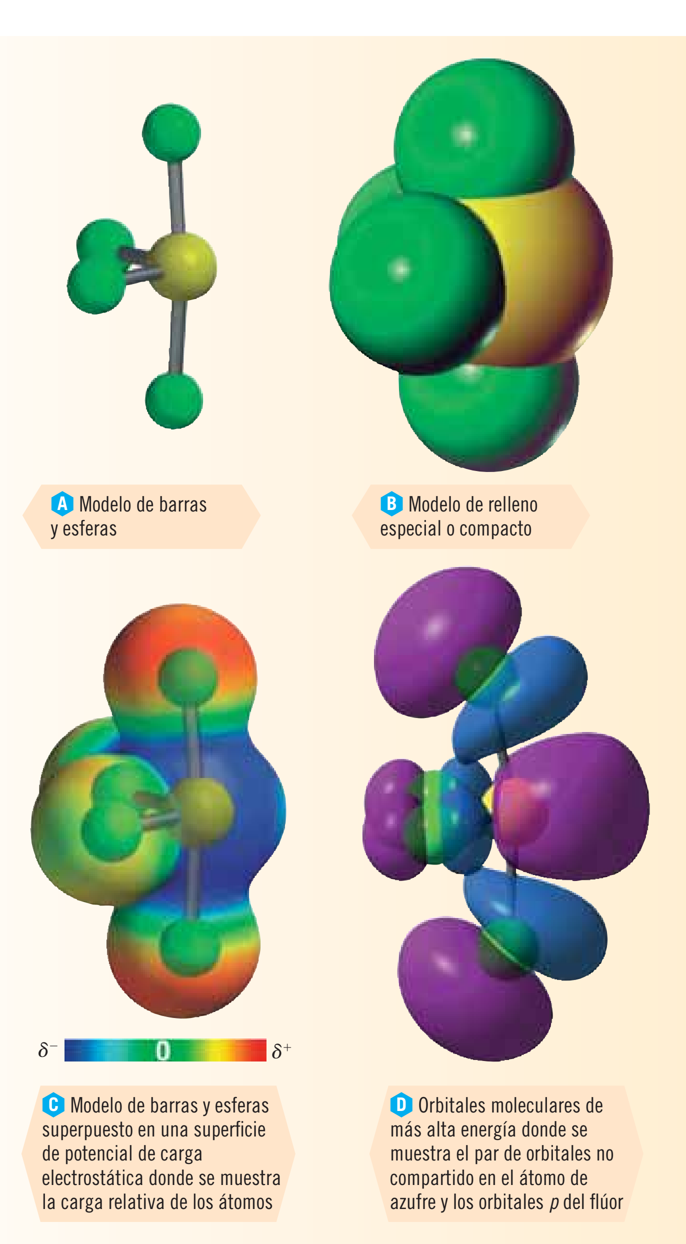
100. El CO_2 no posee un momento dipolo y se considera una molécula no polar. El CO_2 realmente reacciona con agua y con los iones hidróxido. ¿Qué dos compuestos se forman? Esquematice una estructura de puntos de Lewis para ambos compuestos.

101. Utilice el *Manual de química y física* o una página web adecuada y busque momentos dipolares. ¿Concuerdan los valores de HF, HCl y HI con los que ya conoce sobre electronegatividad?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Estructura molecular y teorías del enlace covalente



Algunas representaciones de la estructura y enlaces del SF_4. La fórmula de Lewis puede observarse en el ejemplo 7.7.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir las ideas básicas de la teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)
- Utilizar la teoría RPECV para predecir la geometría electrónica y la geometría molecular de moléculas y iones poliatómicos
- Describir la relación entre forma molecular y polaridad
- Predecir si una molécula es polar o no polar
- Describir las ideas básicas de la teoría del enlace de valencia (EV)
- Describir los orbitales híbridos en los enlaces de moléculas y iones poliatómicos
- Utilizar la teoría de los orbitales híbridos para describir los enlaces dobles y triples

Todo lo que sabemos sobre la estructura molecular de millones de compuestos se basa en experimentos confiables. En nuestro estudio de las teorías del enlace covalente debemos recordar que toda teoría *trata de explicar y organizar* lo que conocemos. Para que las teorías de enlace sean válidas, deben ser coherentes con la gran cantidad de observaciones experimentales sobre la estructura molecular. En este capítulo estudiaremos dos teorías del enlace covalente, las cuales nos permiten predecir estructuras y propiedades correctas. Al igual que las teorías simplificadas, éstas no son por completo satisfactorias para describir *toda* estructura conocida; sin embargo, su aplicación exitosa a la vasta mayoría de estructuras estudiadas justifica que se sigan utilizando.

8.1 Presentación preliminar del capítulo

Los electrones de la capa más externa, o capa de valencia, de un átomo son los que participan en la formación de enlaces. Los electrones de la capa de valencia son aquellos que no estaban presentes en los orbitales del gas noble *precedente*. Durante el estudio del enlace covalente enfocaremos nuestra atención en estos electrones. Los electrones en la configuración de menor energía de gas noble no se encuentran involucrados directamente en la formación de enlaces covalentes, y son llamados *electrones del núcleo*. Las fórmulas de Lewis muestran el número de electrones de la capa de valencia de una molécula o ion poliatómicos (secciones 7.5 a 7.9). Escribiremos las fórmulas de Lewis de cada molécula o ion poliatómico que estudiemos. Las teorías que se presentan en este capítulo se aplican muy bien tanto a las moléculas como a los iones poliatómicos.

Dos teorías van de la mano en el estudio del enlace covalente: la *teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia* (RPECV) nos ayuda a predecir la distribución espacial de los átomos en una molécula o ion poliatómico. Muestra *dónde* ocurren los enlaces y hacia dónde se dirigen los pares no enlazados (no compartidos) de electrones de la capa de valencia; sin embargo, no explica *cómo* se forma el enlace. La *teoría del enlace de valencia* (EV) describe *cómo* se forma el enlace, en términos de la *superposición de orbitales atómicos*. En dicha teoría, los orbitales atómicos que se estudiaron en el capítulo 4 suelen mezclarse o *hibridarse* para formar nuevos orbitales con orientación espacial diferente. En forma conjunta, estas dos ideas sencillas nos permiten comprender el enlace, formas moleculares y propiedades de una amplia variedad de moléculas y iones poliatómicos.

▶ A los pares de electrones no enlazados se les llama, por lo general, pares no compartidos (solitarios).

▶ En el capítulo 7 utilizamos la terminología del enlace de valencia para estudiar el enlace del H_2, aunque ahí no mencionamos la teoría por su nombre.

Primero estudiaremos las ideas básicas y la aplicación de estas dos teorías y en seguida veremos que una importante propiedad molecular, la *polaridad*, depende de la forma molecular. La mayor parte de este capítulo se dedicará al estudio de la manera en que estas ideas se aplican a diversos tipos de moléculas y a los iones poliatómicos.

Nota importante

Los profesores cubren en formas distintas estas dos teorías; así que su profesor le indicará el orden en que debe estudiar el material de este capítulo, no importa cómo lo estudie. Las tablas 8.1 a 8.4 son compendios importantes que debe consultar con frecuencia.

1. Un enfoque es estudiar al mismo tiempo las teorías RPECV y EV, haciendo énfasis en la forma en que se complementan. Si su profesor sigue este camino, debe estudiar el capítulo en el orden en que se presenta.

2. Un enfoque alternativo es ver primero la teoría RPECV y el tema afín de polaridad molecular para distintas estructuras y, a continuación, aprender la manera en que la teoría EV describe la superposición de orbitales de enlace en estas estructuras. Si su profesor prefiere este camino, debe estudiar este capítulo en el orden siguiente:
   a. Lea el resumen del material que lleva como encabezado "Forma molecular y enlace" que viene antes de la sección 8.5.
   b. *Teoría RPECV, polaridad molecular*. Estudie las secciones 8.2 y 8.3; a continuación, en las secciones 8.5 a 8.12, estudie sólo las subsecciones señaladas como A y B.
   c. *Teoría EV*. Estudie la sección 8.4; a continuación, de las secciones 8.5 a 8.13 estudie las subsecciones de la teoría del enlace de valencia, señaladas como C; por último, estudie las secciones 8.14 y 8.15.

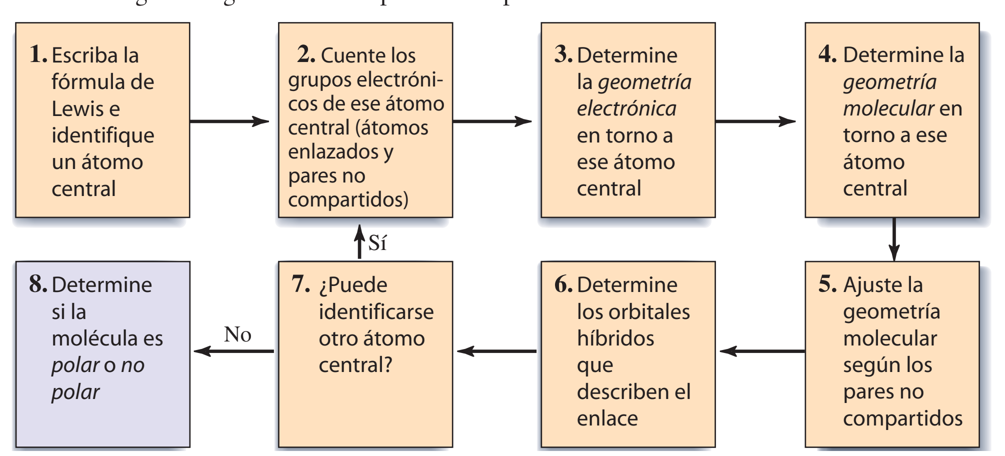
No importa qué orden siga su profesor, el procedimiento siguiente lo ayudará a analizar la estructura y los enlaces de cualquier compuesto.

1. Escriba la fórmula de Lewis de la molécula o ion poliatómico e identifique un *átomo central*: un átomo unido a más de un átomo diferente (sección 8.2).
2. Cuente el *número de grupos de electrones* del átomo central (átomos enlazados y pares no compartidos) (sección 8.2).
3. Aplique la teoría RPECV para determinar la distribución de los *grupos de electrones* (la *geometría electrónica*) alrededor del átomo central (sección 8.2; tablas 8.1 y 8.4).
4. Con la fórmula de Lewis como guía, determine la distribución de los *átomos unidos* (la *geometría molecular*) al átomo central, así como la ubicación de los pares no compartidos en ese átomo (parte B de las secciones 8.5 a 8.12, tablas 8.3 y 8.4). Esta descripción comprende los ángulos de enlace ideales.
5. Si de los electrones de valencia hay pares no compartidos en el átomo central, considere cómo su presencia podría modificar un poco la geometría molecular y ángulos de enlace que se dedujeron en el paso 4 (sección 8.2; parte B de las secciones 8.8 y 8.9; parte D de las secciones 8.8 a 8.12).
6. Utilice la teoría EV para determinar los *orbitales híbridos* que emplea el átomo central y describa la superposición de estos orbitales para formar enlaces, así como los orbitales de los electrones de la capa de valencia que sean pares no compartidos en el átomo central (partes C de las secciones 8.5 a 8.12; secciones 8.14 y 8.15; tablas 8.2, 8.3 y 8.4).
7. Si identifica a más de un átomo como átomo central (según es el caso de muchas moléculas orgánicas), repita los pasos 2 a 6 por cada átomo central, a fin de construir una imagen de la geometría y enlaces de toda la molécula o ion.
8. Cuando todos los átomos centrales de la molécula o ion se hayan tomado en cuenta, use la geometría molecular total, las diferencias de electronegatividad y la presencia de pares no compartidos de electrones en la capa de valencia del átomo central para predecir la *polaridad molecular* (sección 8.3; partes B de las secciones 8.5 a 8.12; sección 8.13).

NALICE

Nunca siga el paso 4 sin haber efectuado el paso 3, porque la geometría electrónica y la geometría molecular pueden o no ser iguales. Si conoce primero la geometría electrónica, podrá encontrar la geometría molecular correcta.

En el diagrama siguiente se compendia este procedimiento.



NALICE

Aprenda este procedimiento y utilícelo como "lista de verificación" mental. Tratar de seguir este razonamiento en orden diferente lleva a confusiones y a obtener respuestas incorrectas.

ANALICE

Recuerde que debemos tomar en cuenta los electrones "extra" de los aniones y los electrones "faltantes" de los cationes.

En la sección 7.5 mostramos que las fórmulas de Lewis de iones poliatómicos pueden construirse en la misma forma que las de las moléculas neutras. Una vez que conocemos la fórmula de Lewis de un ion, usamos las teorías RPECV y EV para deducir su geometría electrónica, forma e hibridación, como lo hicimos en el caso de las moléculas neutras.

8.2 Teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia

Las ideas básicas de la **teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV)** son:

> Cada región de alta densidad electrónica en la capa de valencia de un átomo central es importante. Esta región es conocida como *grupo de electrones*. Los grupos de electrones de la capa de valencia del *átomo central* se repelen entre sí y se ordenan alrededor del *átomo central* de manera que la repulsión entre ellos sea lo más pequeña posible. Esto da como resultado una máxima separación de los grupos de electrones alrededor del átomo central.

Un **átomo central** es todo átomo que esté enlazado a más de un átomo diferente. Primero se cuenta el número de **grupos de electrones** que rodea al *átomo central*, como sigue:

► En la teoría RPECV se supone que los grupos de electrones (los cuales son regiones de alta densidad electrónica del átomo central) siempre estarán lo más alejados posible entre sí.

1. En RPECV, cada átomo enlazado se cuenta como *un solo grupo de electrones*, *no importa si el enlace es sencillo, doble o triple*.
2. En RPECV, un par no compartido de los electrones de valencia del átomo central se cuenta como *un solo grupo de electrones*.

Por lo tanto, el número de grupos de electrones determina su distribución alrededor del átomo central. En algunas moléculas puede haber más de un átomo central. En tal caso, se determina la distribución alrededor de cada átomo central, uno a la vez, con el fin de tener una imagen de la forma general de toda la molécula o ion.

Considere como ejemplos las moléculas y iones poliatómicos siguientes.

Fórmula:	CO_2	NH_3	CH_4	NO_3^-
Fórmula de Lewis :	:Ö=C=Ö:	H–N̈(–H)–H	H–C(H)(H)–H	[O=N(–O)–O]⁻
Átomo central:	C	N	C	N
Número de átomos enlazados al *átomo central:*	2	3	4	3
Número de pares no enlazados en el *átomo central:*	0	1	0	0
Número total de grupos de electrones en el *átomo central:*	2	4	4	3

ANALICE

Observe que cada átomo de oxígeno se cuenta como un grupo de electrones único, sin importar la presencia de un enlace sencillo o doble. Cuando se cuentan átomos enlazados al átomo central, no se considera el número de enlaces entre estos átomos.

> Según la teoría RPECV, la molécula o ion es más estable cuando los grupos de electrones del átomo central están lo más separados posible. La distribución de estos *grupos de electrones* alrededor del átomo central se conoce con el nombre de **geometría electrónica** del átomo central.

Por ejemplo, dos grupos de electrones son más estables si se encuentran en lados opuestos del átomo central (la distribución lineal), donde se repelen entre sí lo menos posible. Tres regiones son más estables cuando ocupan los vértices de un triángulo equilátero; en la tabla 8.1 muestra

Tabla 8.1 Geometría electrónica en función del número de grupos de electrones de electrones del átomo central

Grupos de electrones del átomo central	Geometría electrónica*			Modelos de barras y esferas
	Orientación de los grupos de electrones	Descripción; ángulos†	Dibujo lineal‡	
2	ge ge	lineal; 180°	ge ge	ge ge
3	ge ge ge	trigonal plana; 120°	ge ge ge	ge ge ge
4	ge ge ge ge	tetraédrica; 109.5°	ge ge ge ge	ge ge ge ge
5	ge ge ge ge ge	bipiramidal trigonal; 90°, 120°, 180°	ge ge ge ge ge	ge ge ge ge ge
6	ge ge ge ge ge ge	octaédrica; 90°, 180°	ge ge ge ge ge ge	ge ge ge ge ge ge

*Aquí se ilustra la geometría electrónica mediante grupos de electrones ("ge") que representan pares no compartidos o átomos enlazados al átomo central (esfera gris). En los modelos de barras y esferas, los grupos de electrones están colocados al final de las barras plateadas (átomos) o en la región del espacio que rodea a la barra plateada (pares no compartidos).

†Ángulos formados por líneas imaginarias que pasan por el núcleo y los grupos de electrones.

‡Por convención, una línea en el plano del dibujo se representa con una línea continua ——; una línea atrás del plano se muestra como línea punteada ---- y una línea adelante del plano se representa como una estaca ◄ con su lado grueso frente al observador. Los químicos también utilizan una estaca punteada para indicar que el átomo se encuentra por detrás del plano o del átomo al que esta enlazado.

la relación entre los números comunes de grupos de electrones y sus correspondientes geometrías electrónicas. Una vez que conocemos la geometría electrónica (y *sólo entonces*), podremos usar los grupos de electrones enlazantes del átomo central para unir los átomos restantes, lo que nos permite deducir la distribución de los *átomos* alrededor del átomo central, distribución llamada **geometría molecular**. Si es necesario, se repite este procedimiento por cada átomo central de la molécula o ion; estos procedimientos se ejemplifican en las partes B de las secciones 8.5 a 8.12.

► Usted *tiene que* conocer la geometría electrónica antes de poder deducir la geometría molecular.

8.3 Moléculas polares: influencia de la geometría molecular

En el capítulo 7 vimos que la compartición desigual de electrones entre dos átomos con diferente electronegatividad, $\Delta(\text{EN}) > 0$ da como resultado un *enlace polar*. En moléculas diatómicas heteronucleares, como el HF, esta polaridad de enlace da lugar a una *molécula polar*. Así, toda la molécula actúa como dipolo, y se encuentra que dicha molécula tiene un *momento dipolar* que se puede medir; es decir, éste es mayor que cero.

Cuando una molécula tiene más de dos átomos unidos por enlaces polares, también debemos tomar en cuenta la *distribución* de los dipolos de enlace resultantes para decidir si la molécula es o no polar; por lo que en este caso utilizaremos la teoría RPECV para deducir la geometría molecular (distribución de átomos) como se describió en la sección precedente y se ejemplificará en las partes A y B de las secciones 8.5 a 8.12. Luego determinaremos si los dipolos de enlace están distribuidos en forma tal que se cancelan (en cuyo caso la molécula resultante es *no polar*) o no se cancelan (en cuyo caso la molécula resultante es *polar*).

En esta sección se estudiará de manera general las ideas acerca de la cancelación de dipolos, utilizando los símbolos atómicos generales A y B, y a continuación se aplicarán estas ideas a geometrías moleculares y polaridades moleculares específicas en las partes A y B de las secciones 8.5 a 8.12.

Considere la molécula triatómica heteronuclear con la fórmula AB_2 (A es el átomo central); esta molécula debe tener una de las dos geometrías moleculares siguientes:

► La forma angular puede tener ángulos distintos; sin embargo, la molécula o es lineal o no lo es. La distribución angular a veces se le da el nombre de *forma en V* o *angulada*.

B—A—B o B—A—B (angular)

lineal angular

Suponga que la electronegatividad del átomo B es mayor que la del átomo A, entonces cada enlace A — B es polar, con el extremo negativo del dipolo de enlace apuntando hacia B. Podemos ver cada dipolo de enlace como un *vector electrónico*, con *magnitud* y *dirección*. En la distribución lineal AB_2, la magnitud de los dipolos de enlace es de *igual* magnitud, pero dirección *opuesta*; por lo tanto, se cancelan para dar una molécula no polar (momento dipolar es igual a cero).

B—A—B

dipolo neto = 0
(molécula no polar)

En el caso de la distribución angular, los dos dipolos iguales *no se cancelan*, sino que se suman para producir un momento dipolar mayor que cero. La distribución molecular angular representa a una molécula polar.

► En este capítulo, la dirección del dipolo neto se indica mediante una flecha sombreada:

La punta de la flecha indica el área de carga parcial negativa, mientras que la cola (sin cruz) representa la región de carga parcial positiva.

B—A—B (angular)

dipolo neto > 0
(molécula polar)

Si la diferencia de electronegatividad se invirtiera en esta molécula B — A — B (esto es, si A fuera más electronegativo que B), la dirección de la polaridad de los enlaces se invertiría. No obstante, en el caso de la distribución lineal, la polaridad de los enlaces también se cancelaría dando una molécula no polar. En la distribución angular, la polaridad de los enlaces tendría que sumarse para dar una molécula polar, pero con el dipolo neto apuntando en dirección opuesta a la del que se describió primero.

Podemos plantear argumentos similares basados en la suma de dipolos de enlace para otras distribuciones. Como se verá en la sección 8.8, los pares no compartidos del átomo central también pueden afectar la magnitud y dirección del dipolo molecular neto; por lo tanto, debe tomarse en cuenta la presencia de pares no compartidos en el átomo central.

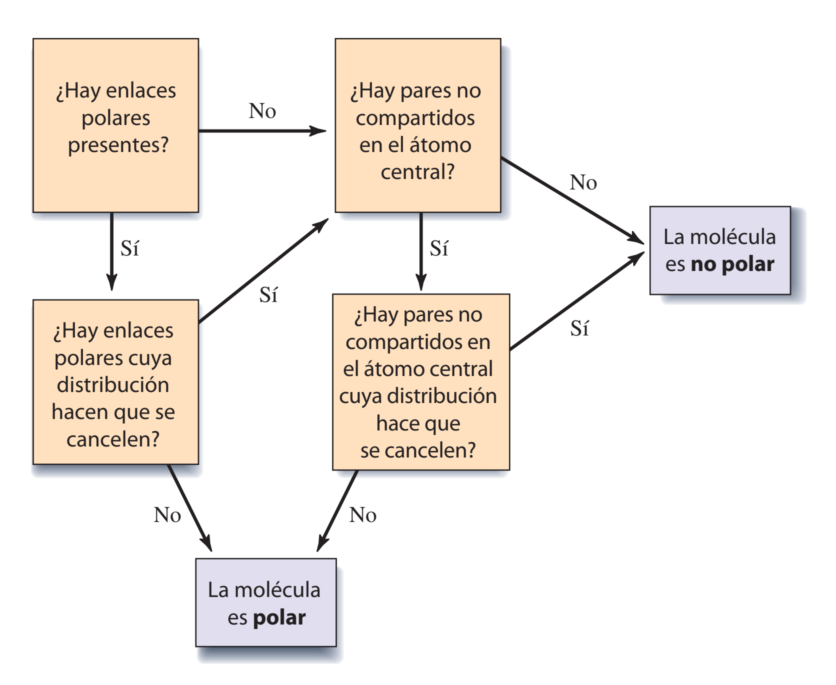


Figura 8.1 Guía para determinar si una molécula poliatómica es polar o no polar. Estudie la presentación más detallada del texto.

Para que una molécula sea polar, deben cumplirse *las dos* condiciones siguientes:

1. Debe haber al menos un enlace polar o un par no compartido en el átomo central

y

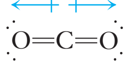
2. a. Los enlaces polares, si hay más de uno, deben tener una distribución que *no cancele* su polaridad (dipolo de enlace).

o

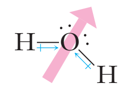
b. Si hay dos o más pares no compartidos (o solitarios) en el átomo central, deben tener una distribución que *no cancele* su polaridad.

En otras palabras, si no hay enlaces polares o pares no compartidos de electrones en el átomo central, la molécula *no puede* ser polar; aun si hubiera enlaces polares o pares no compartidos, estos pueden estar distribuidos en forma tal que su polaridad se cancele, dando como resultado una molécula no polar.

El dióxido de carbono, CO_2, es una molécula triatómica en la cual cada enlace carbono-oxígeno es *polar* debido a la diferencia de electronegatividad entre el C y el O; sin embargo, se ha demostrado por medios experimentales (medición del momento dipolar) que la molécula *en conjunto* es no polar, lo cual nos indica que los enlaces polares están distribuidos en forma tal que la polaridad de los enlaces se cancela. Por otra parte, el agua, H_2O, es una molécula muy polar, lo cual indica que la polaridad de los enlaces H — O no se cancela. La forma molecular desempeña, sin lugar a dudas, un rol crucial en la determinación de los momentos dipolares moleculares. Desarrollaremos un mejor entendimiento de las formas moleculares que nos permita comprender las polaridades moleculares.



molécula lineal; los dipolos de enlace se cancelan; la molécula es no polar



molécula angular; los dipolos de enlace no se cancelan; la molécula es polar

En la figura 8.1 se resume la lógica que se utilizó para deducir si una molécula es polar o no polar. El enfoque que se describe en esta sección se aplicará a geometrías electrónicas y moleculares diversas en las partes B de las secciones 8.5 a 8.12.

8.4 Teoría del enlace de valencia

En el capítulo 7 se describió el enlace covalente como la compartición de pares de electrones que resulta de la superposición de orbitales de dos átomos. Ésta es la idea básica de la teoría del

© Charles D. Winters

Podemos describir la hibridación como la combinación matemática de las ondas que representan a los orbitales del átomo. Esto es análogo a la formación de nuevas ondas en la superficie del agua cuando interactúan varias ondas.

▶ Aunque la terminología no es tan precisa como desearíamos, utilizamos el término "geometría molecular" para describir un arreglo de átomos en *iones poliatómicos* así como en las moléculas.

NALICE

Lea la "Nota importante" de la sección 8.1, página 288; pregunte a su profesor la secuencia en que debe estudiar las secciones 8.5 a 8.12.

enlace de valencia (EV), que describe *cómo* se forma el enlace. En los muchos ejemplos de este capítulo, primero utilizaremos la teoría RPECV para describir la *orientación* de los grupos de electrones; en seguida utilizaremos la teoría EV para describir los orbitales atómicos que se superponen para formar el enlace con esa geometría. También supondremos que cada par no compartido ocupa un orbital por separado. De esta manera, las dos teorías se complementan para una descripción más completa del enlace.

En el capítulo 4 aprendimos que un átomo aislado tiene distribuidos sus electrones en orbitales en tal forma que la energía total del átomo sea la más baja posible; sin embargo, por lo general, estos orbitales "atómicos puros" no poseen la energía u orientación correctas para describir dónde se encuentran los electrones cuando un átomo está unido a otros átomos; cuando estos están cerca como en una molécula o ion, un átomo puede combinar sus orbitales de la capa de valencia para formar una nueva serie de orbitales cuya energía total sea más baja en presencia de los otros átomos que la que tendrían sus orbitales atómicos puros. Este proceso recibe el nombre de **hibridación** y los nuevos orbitales que se forman sea llaman **orbitales híbridos**; estos pueden superponerse con orbitales de otros átomos para compartir electrones y formar enlaces y *suelen* dar una mejor descripción de la geometría observada por medios experimentales de la molécula o ion. En efecto, el concepto de orbitales híbridos se desarrolló específicamente para explicar la geometría de moléculas y iones poliatómicos.

La designación (etiqueta) que se da a una serie de orbitales híbridos refleja el *número y tipo* de orbitales atómicos que se hibridan para generar el nuevo conjunto de orbitales (tabla 8.2). En las secciones siguientes se dan más detalles sobre la hibridación y orbitales híbridos. En todo este capítulo, los orbitales híbridos aparecen en verde y los orbitales atómicos en azul.

Forma molecular y enlace

Ahora estamos listos para estudiar la estructura de algunas moléculas sencillas. Es común que utilicemos fórmulas químicas generalizadas en las que "A" representa al átomo central y "B" a un átomo enlazado a A. Seguiremos los ocho pasos de análisis que enunciamos en la sección 8.1. Primero mencionaremos los hechos que se conocen (determinados por medios experimentales) sobre la polaridad y forma de la molécula; en seguida escribiremos la fórmula de Lewis (parte A de cada sección) y luego explicaremos estos hechos en términos de las teorías RPECV y EV. Utilizaremos la teoría más sencilla RPECV para explicar (o predecir) primero la *geometría electrónica* (todos los grupos de electrones) y después la *geometría molecular* (sólo los átomos enlazados) en la molécula (parte B). A continuación demostraremos que la polaridad molecular de una molécula es resultado de la polaridad de los enlaces, pares no compartidos y geometría molecular. Por último, utilizaremos la teoría EV para describir en más detalle los enlaces en moléculas usando por lo general orbitales híbridos (parte C). Conforme vaya estudiando cada sección, consulte los resúmenes que aparecen en la tabla 8.4.

Tabla 8.2 Relación entre geometría electrónica e hibridación

Grupos de electrones del átomo central	Geometría electrónica	Orbitales atómicos de la capa de valencia del átomo central que se mezclan	Hibridación
2	lineal	un *s*, un *p*	sp
3	trigonal plana	un *s*, dos *p*	sp^2
4	tetraédrica	un *s*, tres *p*	sp^3
5	bipiramidal trigonal	un *s*, tres *p*, un *d*	sp^3d
6	octaédrica	un *s*, tres *p*, dos *d*	sp^3d^2

8.5 Geometría electrónica lineal: especies AB_2 (sin pares de electrones no compartidos en A)

A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

Varias moléculas lineales constan de un átomo central más dos átomos de otro elemento y se representan en forma abreviada como AB_2. Estos compuestos incluyen al $BeCl_2$, $BeBr_2$ y BeI_2 (en sus estados gaseoso), así como el CdX_2 y HgX_2, donde X = Cl, Br o I. Se sabe que todos estos compuestos son covalentes, lineales (ángulo de enlace = 180°), no polares.

Nos enfocaremos a las moléculas *gaseosas* de $BeCl_2$ En el ejemplo 7.4 escribimos la fórmula de Lewis del $BeCl_2$. En ésta se muestran dos enlaces covalentes sencillos, donde el Be y el Cl aportan un electrón a cada enlace.

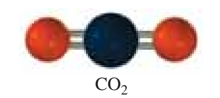
En muchos de sus compuestos, el Be no satisface la regla del octeto (consulte la sección 7.8).

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}:Be:\ddot{\underset{..}{Cl}}: \quad \text{o} \quad :\ddot{\underset{..}{Cl}}—Be—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Modelo del $BeCl_2$, una molécula lineal AB_2

El dióxido de carbono, CO_2, es otra molécula lineal, no polar, AB_2.

$$\ddot{O}::C::\ddot{O} \quad \text{o} \quad \ddot{O}{=}C{=}\ddot{O}$$



B. Teoría RPECV

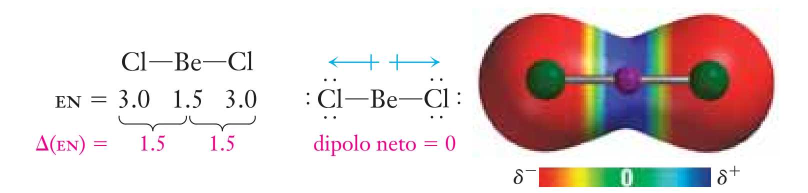
Según la teoría de la repulsión de los pares de electrones de la capa de valencia, los dos pares de electrones del Be forman un ángulo de 180°, esto es, su *geometría electrónica* es lineal. Ambos pares de electrones son pares enlazantes, así que la RPECV también predice una distribución atómica lineal, o *geometría molecular lineal*, para el $BeCl_2$.

▶ La teoría RPECV describe la posición de los átomos enlazados alrededor del átomo central, así como hacia dónde están dirigidos los pares no compartidos de sus electrones de la capa de valencia.

180°

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}—Be—\ddot{\underset{..}{Cl}}:$$

Si examinamos los dipolos de enlace, vemos que la diferencia de electronegatividad (consulte la tabla 5.3) es grande (1.5 unidades) y cada enlace es totalmente polar:



NALICE

Es importante distinguir entre *enlaces no polares* y *moléculas no polares*. Los enlaces polares no necesariamente producen una molécula polar.

Los dos dipolos de enlace son de *igual* magnitud, pero de dirección *opuesta*; por lo tanto, se cancelan para dar una molécula no polar.

La diferencia de electronegatividad entre Be y Cl es tan grande que se podría esperar un enlace iónico; sin embargo, el radio del ion Be^{2+} es tan pequeño (0.59 Å) y su *densidad de carga* (relación carga/masa) es tan grande que la mayor parte de los compuestos sencillos del berilio son covalentes y no iónicos. La alta densidad de carga del Be^{2+} hace que éste atraiga y distorsione la nube de electrones de los aniones monoatómicos de casi todos los elementos electronegativos. El resultado es que los enlaces del $BeCl_2$ son covalentes polares, y no iónicos; el BeF_2 y el BeO son dos excepciones. Estos compuestos son iónicos porque los elementos que están unidos al Be son los más electronegativos.

▶ Se puede decir que el ion Be^{2+} *polariza* a los aniones: Cl^-.

En forma semejante, en la teoría RPECV se toman en cuenta dos grupos de electrones en el átomo de carbono del CO_2; por lo tanto, la geometría electrónica del C en el CO_2 es lineal con ambos grupos de electrones unidos a átomos de O. La geometría molecular del CO_2 es lineal.

Recuerde que el enlace doble se toma en cuenta como un solo grupo de electrones.

Cada enlace C ═ O es polar, pero los dipolos de enlace apuntan en direcciones opuestas (180°); por consiguiente se cancelan, haciendo que el CO_2 sea una molécula no polar.

O=C=O
EN = 3.5 2.5 3.5
Δ(EN) = 1.0 1.0

:Ö=C=Ö:
dipolo neto = 0

δ⁻ 0 δ⁺

C. Teoría del enlace de valencia

Considere la configuración electrónica del estado fundamental del Be; hay dos electrones en el orbital 1*s*, pero no son electrones de valencia (internos o *coraza*) y *no* intervienen en la formación de enlaces. En el orbital 2*s* hay dos electrones *apareados* más. Entonces, ¿cómo es que el átomo de Be está enlazado a dos átomos de Cl? De alguna manera, el átomo de Be debe hacer algo para tener disponible un orbital por cada electrón enlazante del Cl (los electrones desapareados *p*). La siguiente configuración electrónica del *estado fundamental* del Be es la configuración de un átomo aislado de Be. Puede haber otra configuración más estable del átomo de Be cuando está unido en forma covalente. Suponga que el átomo de Be "promueve" a uno de los electrones apareados 2*s* a uno de los orbitales 2*p*, los orbitales cercanos de mayor energía.

▶ Configuración del estado fundamental del Cl:

[Ne] ↑↓ (3*s*) ↑↓ ↑↓ ↑ (3*p*)

Be [He] ↑↓ (2*s*) __ __ __ (2*p*) —promoción→ Be [He] ↑ (2*s*) ↑ __ __ (2*p*)

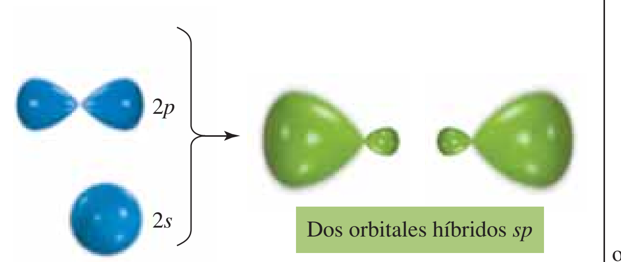
Entonces habría dos orbitales disponibles del Be para formar enlaces; sin embargo, esta descripción no es muy congruente con los hechos experimentales. Los orbitales 2*s* y 2*p* del Be no podrían superponerse con igual efectividad al orbital 3*p* del Cl; es decir, esta distribución "atómica pura de promoción" pronosticaría dos enlaces Be — Cl *no equivalentes*. Sin embargo, por medios experimentales observamos que la longitud y fuerza de los enlaces Be — Cl son *idénticas*.

Para hacer que estos dos orbitales del Be se vuelvan equivalentes, deben *hibridarse* para dar dos orbitales nuevos que reflejen la contribución igual de los orbitales *s* y *p*. Estos reciben el nombre de **orbitales híbridos *sp***. En concordancia con la regla de Hund, cada uno de estos orbitales híbridos equivalentes del Be debe tener un electrón.

▶ La regla de Hund se estudió en la sección 4.18.

Los orbitales híbridos *sp* se describen como *orbitales lineales* y se dice que el Be tiene *geometría electrónica lineal*.

▶ En este capítulo, los orbitales atómicos puros se muestran en azul y los orbitales híbridos en verde. Como se hizo para los orbitales atómicos puros, usualmente se dibuja a los orbitales híbridos más delgados de lo que son. Dicha representación procura recordarnos la orientación y forma generales de los orbitales.

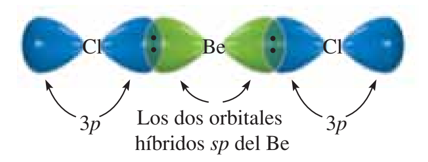


Dos orbitales híbridos *sp*

Be

Representación simplificada de *dos* orbitales híbridos *sp* de un átomo de Be

Podemos imaginar que hay un electrón en cada uno de estos orbitales híbridos del átomo de Be, pero recuerde que cada átomo de Cl tiene un orbital 3*p* semiocupado que puede superponerse con un orbital híbrido *sp* semiocupado del Be. En el diagrama siguiente se ilustran los enlaces del $BeCl_2$, donde sólo representamos a los electrones de enlace.



▶ No se muestra los pares de electrones no compartidos de los átomos de cloro; los orbitales híbridos del átomo central se muestran en verde en éste y dibujos subsiguientes. Los orbitales atómicos se muestran todos en azul sin colores de fase distintos.

Por lo tanto, los núcleos del Be y los dos Cl se encontrarán en línea recta. *Esto concuerda con la observación experimental de que la molécula es lineal.*

Las estructuras del bromuro de berilio, $BeBr_2$, y yoduro de berilio, BeI_2, se asemejan a la del $BeCl_2$. Los cloruros, bromuros y yoduros de cadmio (CdX_2) y mercurio (HgX_2) también son moléculas covalentes lineales (donde X = Cl, Br o I).

▶ Las dos X de cada estructura son idénticas.

Siempre que haya dos grupos de electrones en torno al átomo central, la hibridación de éste siempre será *sp*. Las moléculas y iones AB_2 sin pares compartidos en el átomo central tienen geometría electrónica lineal, geometría molecular lineal e hibridación *sp* del átomo central.

La geometría lineal del carbono en el CO_2 nos indica que la hibridación del carbono es *sp*. En la sección 8.14 se estudiarán en más detalle los enlaces dobles.

Sugerencia para resolver problemas Número y tipo de orbitales híbridos

Se mencionará una idea adicional sobre la hibridación:

El número de orbitales híbridos siempre es igual al número de orbitales atómicos que participa en la hibridación.

El nombre de los orbitales híbridos incluye al *número y tipo* de orbitales atómicos que se hibridan. La hibridación de *un* orbital *s* y de *un* orbital *p* da *dos orbitales híbridos sp*. En breve veremos que la hibridación de *un* orbital *s* y *dos* orbitales *p* da *tres* orbitales híbridos sp^2; que la hibridación de *un* orbital *s* y *tres* orbitales *p* da *cuatro* orbitales híbridos sp^3, y así sucesivamente (consulte la tabla 8.2).

▶ En la hibridación intervienen por lo general orbitales del mismo nivel principal (mismo *n*).

8.6 Geometría electrónica trigonal plana: especies AB_3 (sin pares de electrones no compartidos en A)

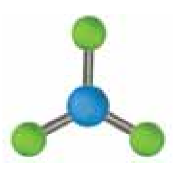
A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

El boro es un elemento del grupo 3A que forma muchos compuestos covalentes donde el B está unido a tres átomos distintos; entre los ejemplos típicos podemos mencionar al trifluoruro de boro, BF_3 (p. f. = −127 °C); tricloruro de boro, BCl_3 (p. f. = −107 °C); tribromuro de boro, BBr_3 (p. f. = −46 °C), y triyoduro de boro, BI_3 (p. f. = 50 °C). Todos son moléculas planas trigonales no polares.

▶ Una molécula trigonal plana es una molécula plana en la que los tres ángulos de enlace son de 120°.

:F: — B — :F: :F: F, B, F, F (120°, 120°, 120°)   F, B, F, F

La fórmula de Lewis del BF_3 se deduce de lo siguiente: *a*) cada átomo de boro tiene tres electrones en su capa de valencia y *b*) cada átomo de B está unido a tres átomos de F (o de Cl, Br, I). En el ejemplo 7.5 escribimos la fórmula de Lewis del BCl_3 y tanto el F como el Cl son



Modelo del BF_3: una molécula AB_3 trigonal plana.

formaldehído, $H_2C=O$

▶ En ocasiones, a la geometría trigonal plana se le da el nombre de *plana triangular* o simplemente *triangular*.

miembros del grupo 7A y, por consiguiente, las fórmulas de Lewis para el BF_3 y BCl_3 deben ser semejantes.

Podemos advertir que el BF_3 y otras moléculas semejantes poseen un elemento central que *no* satisface la regla del octeto. El boro sólo comparte seis electrones. El formaldehído, $H_2C=O$, uno de los compuestos orgánicos más sencillos, es otra molécula trigonal plana AB_3.

O
C
H H

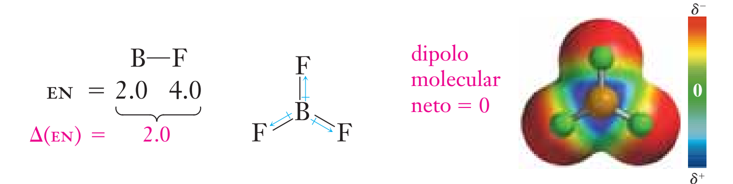
O
120° 120°
C
H H
120°

B. Teoría RPECV

El boro, el átomo central, tiene tres grupos de electrones (tres átomos unidos, sin pares no compartidos en B). La teoría RPECV predice la *geometría electrónica* **trigonal plana** para moléculas como la de BF_3 porque su estructura da la separación máxima entre los tres grupos de electrones. El átomo de boro no posee pares de electrones no compartidos, de modo que cada átomo de flúor ocupa el vértice de un triángulo equilátero, y la *geometría molecular* también es trigonal plana. La separación máxima de tres objetos cualesquiera (grupos de electrones) alrededor de un cuarto objeto (átomo de B) es de 120° en un plano. Los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano. Los tres átomos de flúor ocupan los vértices de un triángulo equilátero, con el átomo de B en el centro. Las estructuras del BCl_3, BBr_3 y BI_3 son similares.

▶ El ion B^{3+} es tan pequeño (radio = 0.20 Å) que el boro no forma compuestos iónicos sencillos.

Un examen de los dipolos de enlace del BF_3 indica que la diferencia de electronegatividad (consulte la tabla 5.3) es muy grande (2.0 unidades) y que los enlaces son muy polares.



Sin embargo, los tres dipolos de enlace son simétricos; por lo tanto, se cancelan para dar una molécula no polar.

En forma semejante, la teoría RPECV toma en cuenta tres grupos de electrones en el átomo de carbono del $H_2C=O$; en consecuencia, el C del $H_2C=O$ tiene geometría electrónica trigonal plana con los tres grupos de electrones unidos a dos átomos de hidrógeno y a uno de oxígeno; por lo tanto, la geometría molecular del $H_2C=O$ es trigonal plana y el enlace C=O es mucho más polar que los enlaces C—H y es el factor de más peso en la definición del dipolo global del formaldehído.

C=O H—C
EN = 2.5 3.5 EN = 2.1 2.5
Δ(EN) = 1.0 Δ(EN) = 0.4

O
C
H H

dipolo
molecular
neto > 0

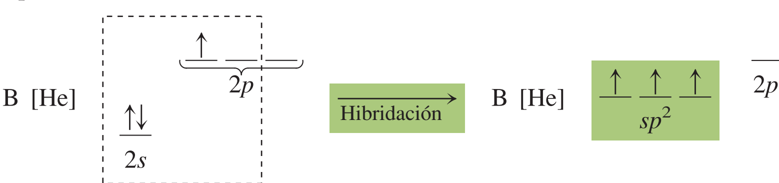
δ−
0
δ+

C. Teoría del enlace de valencia

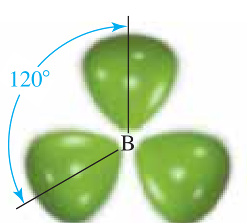
Para ser congruente con los hechos experimentales y las predicciones de la teoría RPECV, la teoría EV debe explicar tres enlaces B—F *equivalentes*. De nuevo, usamos la idea de la hibridación. Ahora, el orbital 2*s* y los dos orbitales 2*p* del B se hibridan para formar tres **orbitales híbridos sp^2** equivalentes.

ANALICE

Los estudiantes suelen olvidar que la notación de los orbitales híbridos indica tanto el número de orbitales que participa en la hibridación como el número de orbitales híbridos que se obtienen; por ejemplo, sp^2 indica tres orbitales.

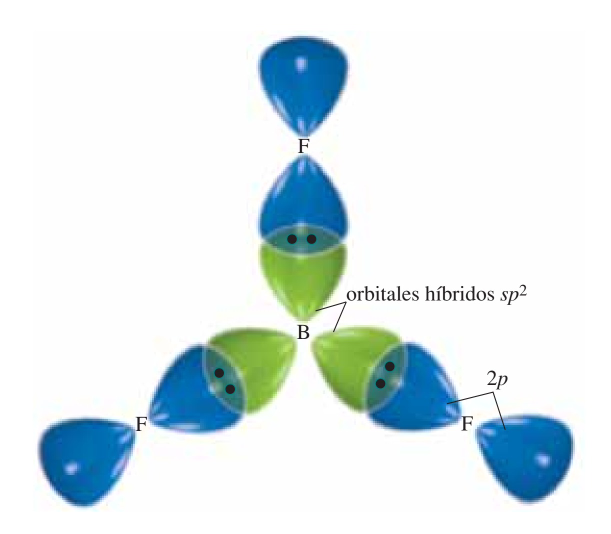


Los tres orbitales híbridos *sp*^{2} están dirigidos hacia los vértices de un triángulo equilátero:



Representación simplificada de *tres* orbitales híbridos *sp*^{2} de un átomo de B

El átomo B da un electrón a cada uno de los orbitales híbridos; cada átomo de flúor tiene un orbital 2*p* con un electrón desapareado. Los orbitales 2*p* pueden superponerse con los tres orbitales híbridos *sp*^{2} del B, y un átomo de B y tres de F comparten tres pares de electrones:



▶ No se muestran los pares de electrones no compartidos de los átomos de flúor.

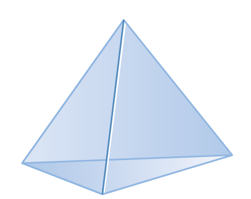
Siempre que haya tres grupos de electrones alrededor del átomo central, dicho átomo central tendrá hibridación *sp*^{2}. Las moléculas y iones AB_3 sin pares no compartidos en el átomo central tienen geometría electrónica trigonal plana, geometría molecular trigonal plana e hibridación *sp*^{2} en el átomo central.

La geometría trigonal plana del $H_2C{=}O$ nos indica que la hibridación del carbono es *sp*^{2} y, al igual que con el CO_2, en la sección 8.14 se estudiarán en forma detallada los enlaces dobles.

8.7 Geometría electrónica tetraédrica: especies AB_4 (sin pares de electrones no compartidos en A)

A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

Cada elemento del grupo 4A tiene cuatro electrones en su nivel de energía más alto, y los elementos del grupo 4A forman muchos compuestos covalentes por compartición de esos cuatro electrones con otros cuatro átomos. Entre los ejemplos típicos podemos mencionar el CH_4 (p. f. = −182 °C), CF_4 (p. f. = −184 °C), CCl_4 (p. f. = −23 °C), SiH_4 (p. f. = −185 °C) y SiF_4 (p. f. = −90 °C). Todos son moléculas tetraédricas no polares (ángulos de enlace = 109.5°) y en cada uno de ellos el átomo del grupo 4A ocupa el centro de un tetraedro regular; los otros cuatro átomos ocupan los cuatro vértices del tetraedro.



▶ El nombre de muchas figuras sólidas se basa en el número de caras planas que tienen; un **tetraedro** *regular* es una figura tridimensional con cuatro caras de triángulos equiláteros de igual tamaño (el prefijo *tetra-* significa "cuatro").

El átomo del grupo 4A contribuye con cuatro electrones al enlace de la molécula tetraédrica AB_4 y los otros cuatro átomos contribuyen con un electrón por átomo. Son típicas las fórmulas de Lewis del metano, CH_4, y tetrafluoruro de carbono, CF_4.

CH_4, metano CF_4, tetrafluoruro de carbono

El ion amonio, NH_4^+, es un ejemplo conocido de un ion poliatómico de este tipo; en un ion amonio, el átomo central ocupa el centro de un tetraedro regular y los otros átomos ocupan los vértices (ángulos de enlace H—N—H = 109.5°).

NH_4^+, ion amonio

B. Teoría RPECV

La teoría RPECV predice que los cuatro pares de electrones de la capa de valencia están dirigidos a los vértices de un tetraedro regular. Esta forma da la máxima separación de los cuatro pares de electrones alrededor de un átomo; por lo tanto, la teoría RPECV predice *geometría electrónica tetraédrica* para una molécula AB_4 sin electrones no compartidos en A, y si no hay pares de electrones no compartidos en el átomo central, entonces otro átomo ocupa cada vértice del tetraedro. La teoría RPECV pronostica *geometría molecular tetraédrica* en todas esas moléculas.

En el CH_4 todos los ángulos H—C—H = 109.5°

En el CF_4 todos los ángulos F—C—F = 109.5°

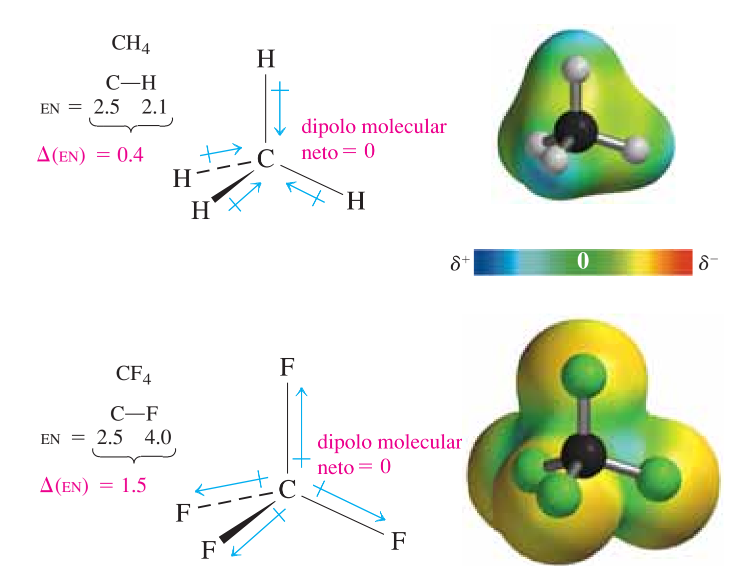
Los resultados que se discutieron en las secciones 8.5 (BeX_2, CdX_2 y HgX_2, donde X = Cl, Br o I) y 8.6 (BX_3, donde X = F, Cl, Br o I), y en esta sección (CH_4, CF_4, CCl_4, SiH_4, SiF_4 y NH_4^+) ejemplifican una generalización importante:

NALICE

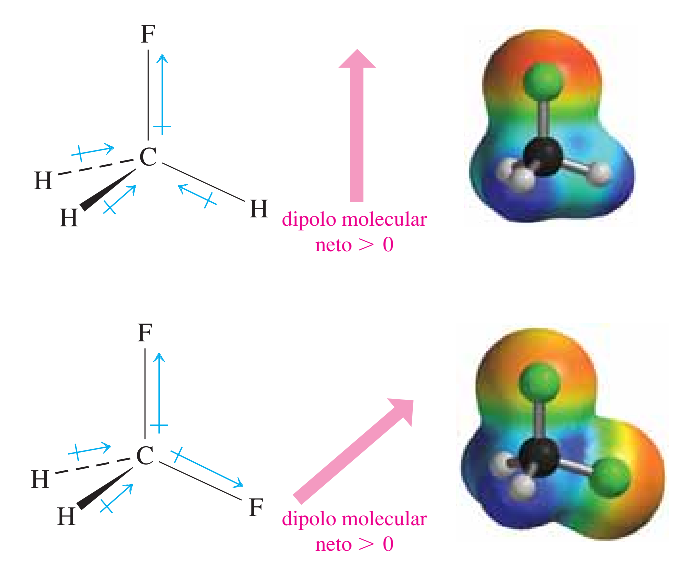
Ésta es una buena generalización que hay que recordar.

> Cuando en una molécula o ion poliatómico no hay pares de electrones de valencia no compartidos en el átomo central, la *geometría molecular es igual a la geometría electrónica.*

Al inspeccionar los dipolos de enlace se encuentra que en el CH_4 los enlaces individuales son muy poco polares, en tanto que en el CF_4 son muy polares. En el CH_4, los dipolos de enlace están dirigidos hacia el carbono, pero en el CF_4 están dirigidos hacia afuera del carbono. Ambas moléculas son muy simétricas; por lo tanto, los dipolos de enlace se cancelan y ambas moléculas son no polares; esto se cumple en todas las moléculas AB_4 en las que *no hay pares de electrones no compartidos en el elemento central* y los cuatro átomos B son idénticos.



En algunas moléculas tetraédricas, los átomos unidos al átomo central no siempre son iguales. Estas moléculas suelen ser polares y el grado de polaridad depende del tamaño relativo de los dipolos de enlace presentes; por ejemplo, en el CH_3F o CH_2F_2 la presencia de dipolos desiguales hace que la molécula sea polar.

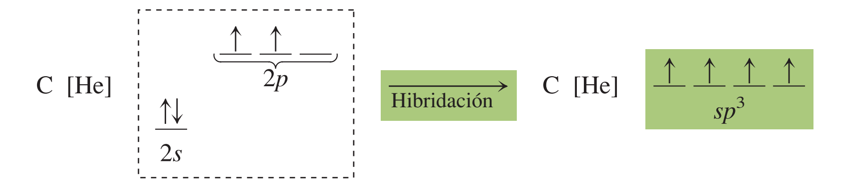


La teoría RPECV también predice que el ion NH_4^+ tiene geometría electrónica tetraédrica. Cada región de alta densidad electrónica une al átomo central a otro átomo (H en el NH_4^+) en el vértice de la distribución tetraédrica y ya describimos como tetraédrica la geometría molecular de este ion.

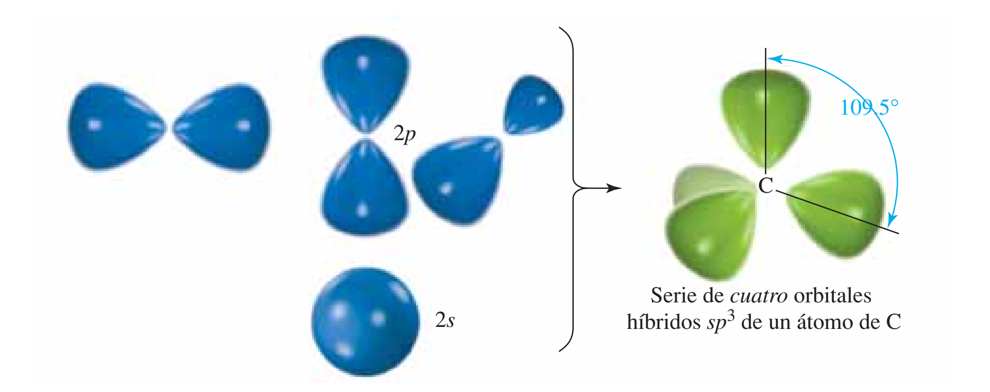
Quizá se pregunte si existen moléculas planas cuadradas AB_4. En la sección 8.12 estudiaremos especies planas cuadradas AB_4. En las moléculas planas cuadradas, los ángulos de enlace sólo son de 90°; sin embargo, casi todas las moléculas AB_4 son tetraédricas, con ángulos de enlace más grandes (109.5°) y mayor separación de los pares de electrones de valencia alrededor de A.

C. Teoría del enlace de valencia

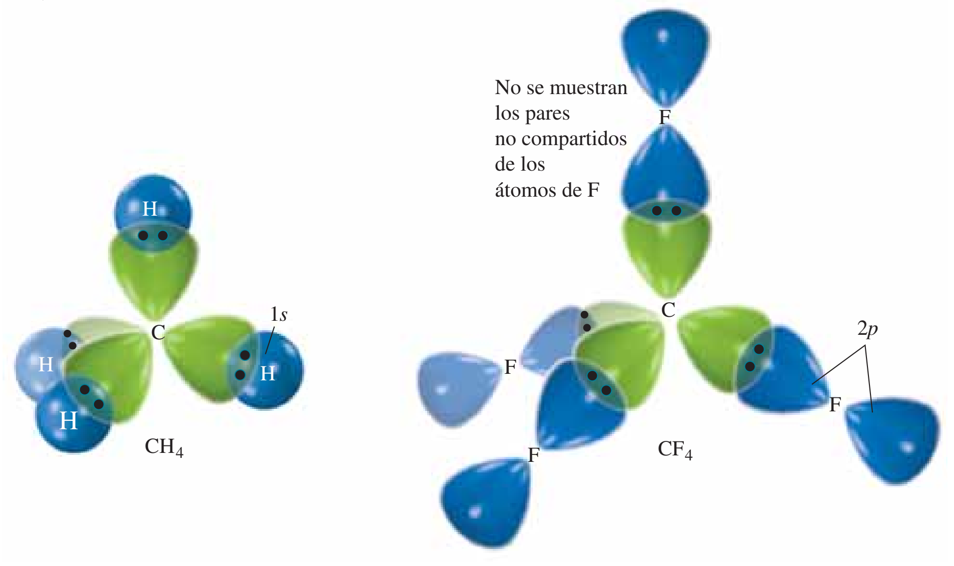
Según la teoría EV, cada átomo del grupo 4A (p. ej., C en CH_4) debe generar cuatro orbitales equivalentes disponibles para formar enlaces, y para hacerlo el C forma cuatro orbitales híbridos sp^3 mezclando el orbital *s* con los tres orbitales *p* de su capa más externa ($n = 2$), lo cual da lugar a cuatro electrones desapareados.



Estos orbitales híbridos sp^3 están dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular, los cuales forman un ángulo de 109.5° de cualquier vértice al centro y a cualquier otro vértice.



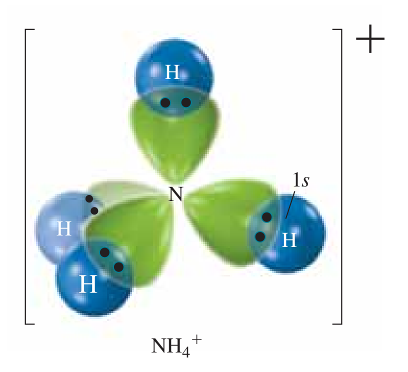
Cada uno de los cuatro átomos enlazados al C tiene un orbital atómico semiocupado; estos pueden superponerse con los orbitales híbridos sp^3 semiocupados, como se ejemplifica en el CH_4 y CF_4.



Sugerencia para resolver problemas Use las relaciones periódicas

Por pertenecer al mismo grupo de la tabla periódica, sabemos que los compuestos del F, Cl, Br y I son semejantes. Esperamos que la descripción detallada que vimos en el caso del CF_4 también se aplique al CCl_4, CBr_4 y CI_4 sin necesidad de abordar en detalle caso por caso; por lo tanto, podemos decir que cada una de las moléculas CX_4 ($X = F$, Cl, Br o I) también tiene geometría electrónica tetraédrica, geometría molecular tetraédrica, hibridación sp^3 en el átomo de carbono, momento dipolar nulo, y así sucesivamente.

Podemos dar la misma descripción EV en cuanto a la hibridación del átomo central de los iones poliatómicos; en el NH_4^+, los átomos de N forman cuatro orbitales híbridos sp^3 dirigidos hacia los vértices de un tetraedro regular; cada uno de esos orbitales híbridos sp^3 se superpone con el orbital de un átomo vecino (H en el NH_4^+) para formar un enlace.



Podemos advertir que siempre que haya cuatro grupos de electrones alrededor del átomo central habrá hibridación sp^3. Las moléculas AB_4 sin pares no compartidos en el átomo central tienen geometría electrónica tetraédrica, geometría molecular tetraédrica e hibridación sp^3 en el átomo central.

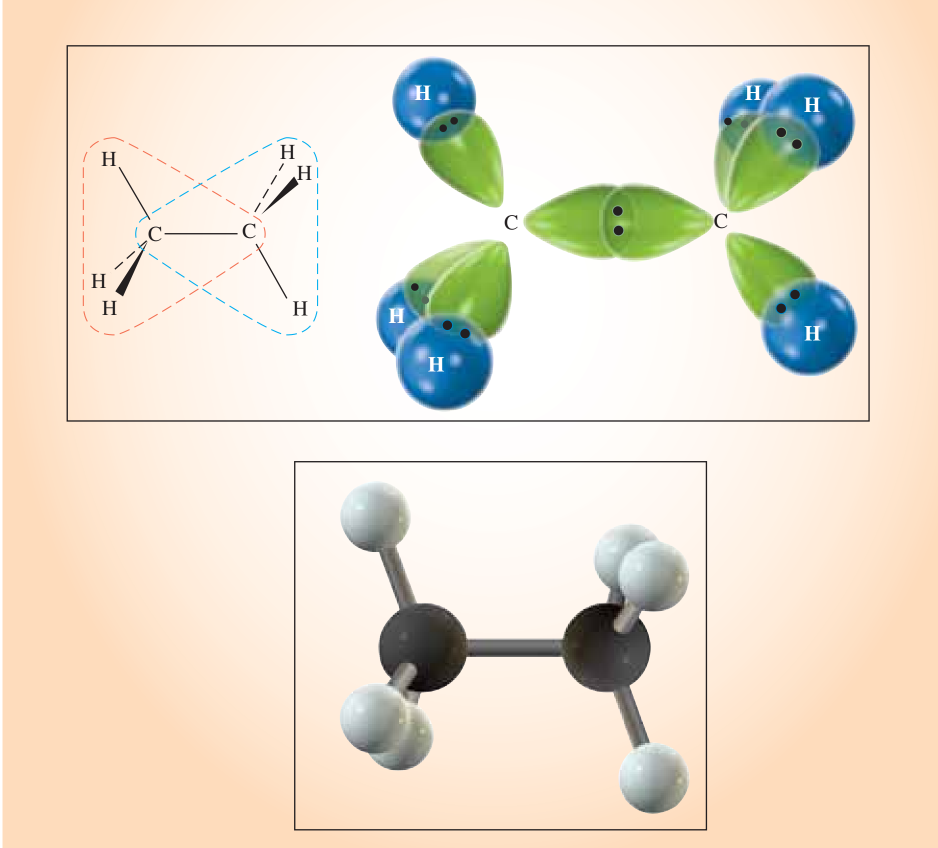
Sugerencia para resolver problemas Es común que haya más de un átomo central

Muchas moléculas poseen más de un átomo central; esto es, hay más de un átomo unido a otros átomos diversos. En estas moléculas podemos analizar un átomo central a la vez, para formar una imagen de los aspectos tridimensionales de la molécula. Un ejemplo es el etano, C_2H_6; su fórmula de Lewis es

```
    H   H
    |   |
H — C — C — H
    |   |
    H   H
```

Primero consideraremos al átomo de carbono a la izquierda. La distribución de sus grupos de electrones nos permite identificar a otro átomo de C y a tres átomos de H respecto de ese átomo de C (átomos dentro del contorno rojo). Luego efectuamos un análisis similar del C derecho para deducir la distribución de *sus* vecinos (en contorno azul).

Cada átomo de C del C_2H_6 tiene cuatro grupos de electrones. La teoría RPECV nos indica que cada átomo de C posee geometría electrónica tetraédrica; la distribución atómica resultante alrededor de cada átomo de C tiene un átomo de C y tres átomos de H en los vértices de esta distribución tetraédrica; la interpretación EV es que la hibridación de cada átomo de C es sp^3. El enlace C — C se forma por superposición de un orbital híbrido sp^3 semiocupado de un átomo de C con el orbital híbrido sp^3 semiocupado del otro átomo de C. Cada enlace C — H se forma por superposición del orbital híbrido sp^3 semiocupado de un átomo de C con el orbital 1*s* semiocupado de un átomo de H.



8.8 Geometría electrónica tetraédrica: especies AB_3U (un par de electrones no compartidos en A)

Ahora estamos preparados para estudiar la estructura de algunas moléculas sencillas con pares de electrones de valencia no compartidos (pares solitarios) en el átomo central. En ésta y las secciones siguientes se utilizarán fórmulas químicas generalizadas en las que "A" representa el átomo central, "B" representa a un átomo enlazado a A y "U" representa a un par no compartido de la capa de valencia del átomo central A; por ejemplo, AB_3U representa a una molécula cualquiera con tres átomos de B unidos a un átomo central A, con un par no compartido en A.

A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

Cada elemento del grupo 5A tiene cinco electrones en su capa de valencia. Los elementos del grupo 5A forman algunos compuestos covalentes compartiendo tres de esos electrones con otros tres átomos distintos. Ahora describiremos dos ejemplos: el amoniaco, NH_3, y el trifluoruro de nitrógeno, NF_3. Cada uno es una molécula piramidal trigonal, polar, con un par de electrones no compartido en el átomo de nitrógeno. Cada uno tiene un átomo de nitrógeno en el ápice, y los otros tres átomos ocupan los vértices de la base triangular de la pirámide.

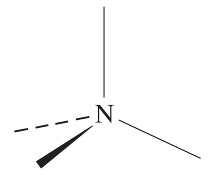
Las fórmulas de Lewis del NH_3 y del NF_3 son

H—N—H (con un par no compartido sobre N; tercer H unido abajo) $\quad$:F—N—F: (con pares no compartidos; tercer :F: unido abajo)

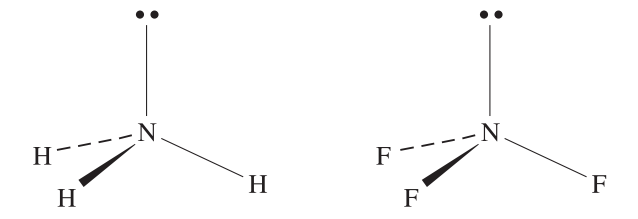
NH_3 $\quad\quad$ NF_3

B. Teoría RPECV

Al igual que en la sección 8.7, la teoría RPECV predice que los *cuatro* grupos de electrones alrededor de un átomo central estarán dirigidos hacia los vértices de un tetraedro porque esto da la separación máxima; por lo tanto, el N tiene geometría electrónica tetraédrica en el NH_3 y NF_3, y debemos mencionar una vez más la diferencia entre geometría electrónica y geometría molecular. La *geometría electrónica* se refiere a la distribución geométrica de los *grupos de electrones* en torno al átomo central. En cambio, la *geometría molecular* excluye a los pares no compartidos del átomo central y sólo describe la distribución de los *átomos* (esto es, núcleos) alrededor del átomo central, por lo que podemos representar a la *geometría electrónica* tetraédrica que rodea al N en el NH_3 y NF_3 como sigue.



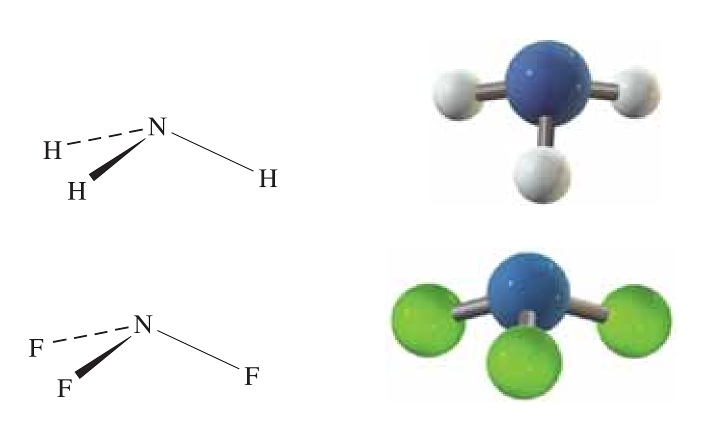
Entonces se usa la fórmula de Lewis como guía para colocar los átomos enlazados y los pares no compartidos en estas posiciones tetraédricas alrededor del átomo de nitrógeno.



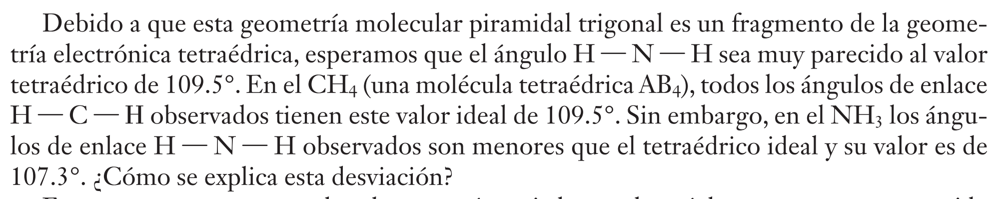
A continuación describimos la *geometría molecular* como la distribución de los *átomos;* en estas moléculas, el átomo de N ocupa el ápice de una (superficial) distribución piramidal trigonal y los otros tres átomos ocupan los vértices de la base triangular de la pirámide. Por consiguiente, la geometría molecular de cada molécula se describe como **piramidal trigonal**.

A NALICE

Cuando hay pares no compartidos en el átomo central, la geometría molecular *no* es igual a la geometría electrónica, debido a que los pares no compartidos deben ocupar espacio por sí mismos.



Vimos que el CH_4, CF_4, NH_3 y NF_3 tienen geometría electrónica tetraédrica; sin embargo, el CH_4 y CF_4 (AB_4) presentan geometría molecular tetraédrica, en tanto que NH_3 y NF_3 (AB_3U) tienen una geometría molecular piramidal trigonal.



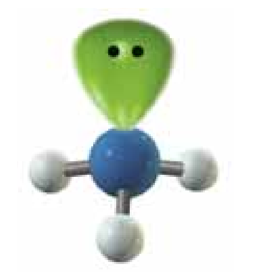
En las moléculas o iones poliatómicos que tienen pares solitarios (no compartidos) en los electrones de valencia del átomo central, la *geometría electrónica* y la *geometría molecular* no pueden ser iguales.

Debido a que esta geometría molecular piramidal trigonal es un fragmento de la geometría electrónica tetraédrica, esperamos que el ángulo H — N — H sea muy parecido al valor tetraédrico de 109.5°. En el CH_4 (una molécula tetraédrica AB_4), todos los ángulos de enlace H — C — H observados tienen este valor ideal de 109.5°. Sin embargo, en el NH_3 los ángulos de enlace H — N — H observados son menores que el tetraédrico ideal y su valor es de 107.3°. ¿Cómo se explica esta desviación?

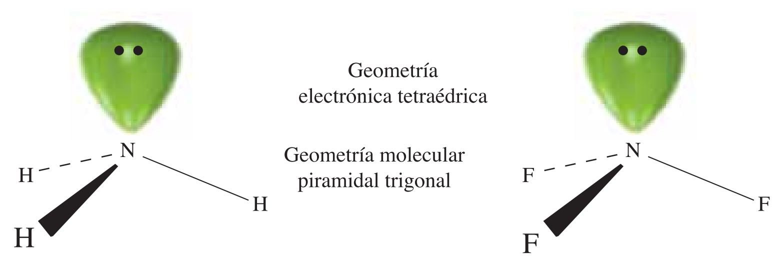
En contraste con un par enlazado que está asociado con dos núcleos, un par no compartido es un par de electrones de valencia asociado con un solo núcleo. La geometría conocida de muchas moléculas y iones poliatómicos, con base en la medición de los ángulos de enlace, indica que *los pares de electrones no compartidos ocupan más espacio que los pares enlazados*. Un par no compartido sólo experimenta la fuerza de atracción intensa de un solo átomo y, por esta razón, puede extenderse y ocupar más espacio que los electrones enlazados. La magnitud relativa de la fuerza de repulsión entre los pares de electrones de un átomo es

$$pnc/pnc \gg pnc/pe > pe/pe$$

donde *pnc* significa par no compartido y *pe* par enlazado, ambos de electrones de la capa de valencia. Nuestro interés tiene que ver más con la repulsión entre los electrones de la capa de valencia del *átomo central* de una molécula o ion poliatómicos. El ángulo al cual las fuerzas de repulsión entre los pares de electrones de la capa de valencia se reducen al mínimo es el ángulo al que los pares enlazados y los pares no compartidos se encuentran en moléculas y iones poliatómicos enlazados covalentemente. A causa de las repulsiones *pnc/pe* en el NH_3 y NF_3, sus ángulos de enlace son *menores* que los de 109.5° que observamos en las moléculas de CH_4 y CF_4.



Modelo del NH_3, una molécula piramidal trigonal AB_3U, en la que se muestra el par no compartido.

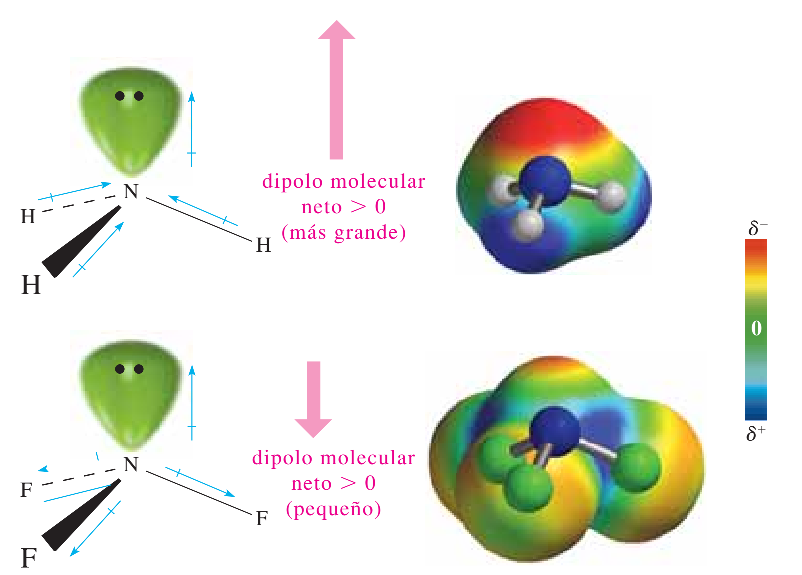


Las fórmulas suelen escribirse como $:NH_3$ y $:NF_3$ para destacar la presencia de pares de electrones no compartidos. Al examinar la polaridad de estas moléculas, debe considerarse los pares no compartidos; su importancia es extrema en reacciones químicas. Ésta es la razón por la que el NH_3 es una base, como lo vimos en la sección 6.1.4 y como lo discutiremos en más detalle en el capítulo 10. La contribución de cada par no compartido a la polaridad puede ilustrarse como se muestra en seguida y se discute al margen.

La diferencia de electronegatividad en el NH_3 y NF_3 es casi igual, *pero* la polaridad de enlace resultante casi igual va en dirección opuesta.

	N—H		N—F	
EN =	3.0 2.1	$\overset{\longleftarrow\!\!+}{\text{N—H}}$	EN = 3.0 4.0	$\overset{+\!\!\longrightarrow}{\text{N—F}}$
Δ(EN) =	0.9		Δ(EN) = 1.0	

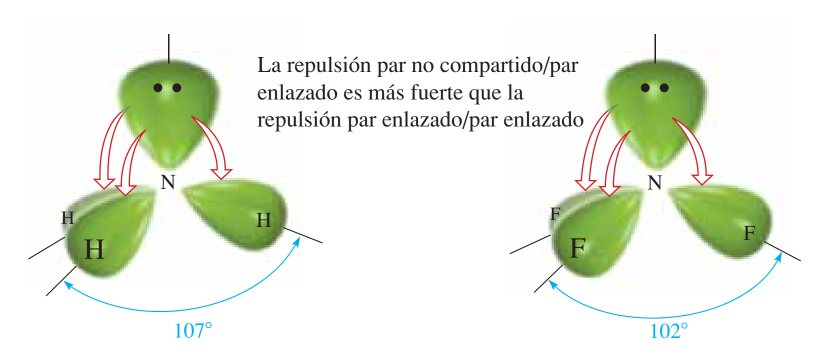
Así, tenemos



▶ En el NH_3, los dipolos de enlace *refuerzan* el efecto del par no compartido; por lo tanto, el NH_3 es muy polar ($\mu = 1.47$ D).

▶ En el NF_3, los dipolos de enlace se *oponen* al efecto de par no compartido; por consiguiente, el NF_3 es muy poco polar ($\mu = 0.23$ D).

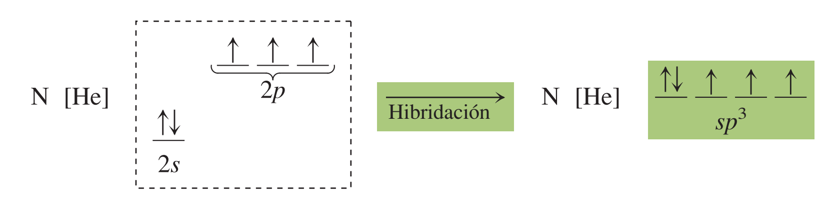
Ahora podemos usar esta información para explicar los ángulos de enlace que se observan en el NF_3 y NH_3. A causa de la dirección de los dipolos de enlace en el NH_3, el extremo rico en electrones de cada enlace N — H reside en el átomo central, N; por otra parte, el flúor en el extremo de cada enlace del NF_3 es un extremo rico en electrones y el resultado es que el par no compartido puede acercarse más al N en el NF_3 que en el NH_3; por lo tanto, en el NF_3 el par no compartido ejerce mayor repulsión hacia los pares enlazados que en el NH_3. Además, la longitud de enlace N — F más grande hace que la distancia *pe-pe* sea mayor en el NF_3 que en el NH_3. El efecto neto es que los ángulos de enlace se reducen más en el NF_3 que en el NH_3, de suerte que la repulsión *pe*/*pe* en el NF_3 es menor que en el NH_3, por lo que podemos representar esta situación como:



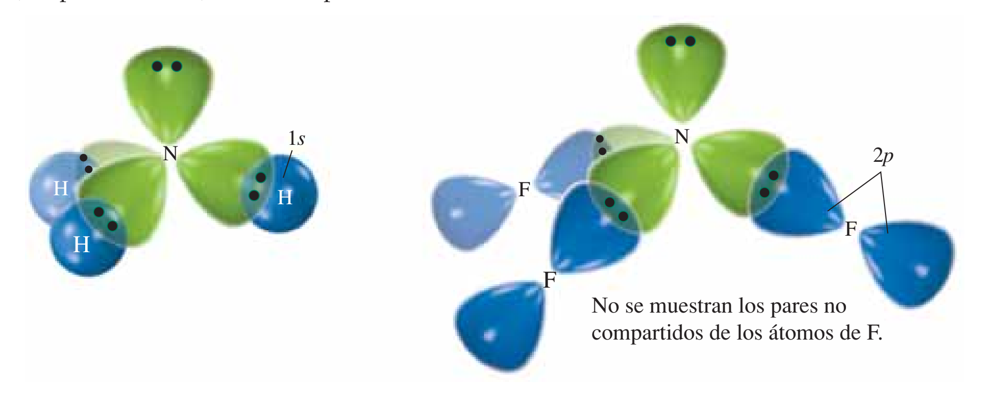
▶ Podríamos esperar que los átomos más grandes de F ($r = 0.72$ Å) se repelieran con más fuerza que los átomos de H ($r = 0.37$ Å), lo cual conduciría a ángulos de enlace más grandes en el NF_3 que en el NH_3; sin embargo, no es el caso, porque la longitud del enlace N — F es mayor que la del enlace N — H. La densidad de enlace N — F está más alejada del N que la densidad de enlace N — H.

C. Teoría del enlace de valencia

Los resultados experimentales sugieren cuatro orbitales casi equivalentes (tres que forman enlaces y el cuarto para acomodar el par no compartido); por lo tanto, de nuevo necesitamos cuatro orbitales híbridos sp^3.



Tanto en el NH_3 como en el NF_3 el par de electrones no compartido ocupa uno de los orbitales híbridos sp^3. Los otros tres orbitales sp^3 participan en la formación de enlaces compartiendo electrones con otro átomo; estos se superponen con los orbitales 1*s* del H y los orbitales 2*p* del F, respectivamente, ambos ocupados a la mitad en el NF_3.



Las moléculas y iones AB_3U con cuatro grupos de electrones alrededor del átomo central *por lo general* tienen geometría electrónica tetraédrica, geometría molecular piramidal trigonal e hibridación sp^3 en el átomo central.

Debemos recordar que la *teoría* (y su aplicación) depende de hechos, y no al revés, y, en ocasiones, los hechos experimentales no son consistentes con la existencia de orbitales híbridos. En el PH_3 y AsH_3, cada ángulo de enlace H — P — H es de 93.7°, y cada ángulo de enlace H — As — H de 91.8°. Estos ángulos casi corresponden al ángulo de 90° de los tres orbitales *p*; en consecuencia, al parecer no es necesario utilizar la teoría RPECV ni la hibridación para describir los enlaces de estas moléculas. En estos casos es suficiente el uso de orbitales atómicos "puros", en vez de orbitales híbridos para describir los enlaces.

Sugerencia para resolver problemas ¿Cuándo es innecesario describir orbitales híbridos?

Los estudiantes suelen preguntarse cómo se sabe cuándo no es aplicable la hibridación, como en los casos del PH_3 y AsH_3 que se acaban de describir y en el H_2S (consulte la sección 8.9). Recuerde que los modelos como el de hibridación son tentativas para explicar observaciones como los ángulos de enlace. Al nivel de nuestros estudios nos allegamos información de la geometría molecular observada, como los ángulos de enlace que se miden. Si estos ángulos son casi iguales a los de los orbitales puros (sin hibridación), entonces la hibridación es innecesaria. Si los ángulos son casi iguales a los que se predicen con orbitales híbridos, entonces debemos utilizar la hibridación. Si no cuenta con información sobre la geometría molecular observada (forma molecular, ángulos de enlace, etcétera), debe suponer que deberían usarse los enfoques RPECV y de hibridación que presentamos en este capítulo.

8.9 Geometría electrónica tetraédrica: especies AB_2U_2 (dos pares de electrones no compartidos en A)

A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

Cada elemento del grupo 6A tiene seis electrones en su capa de valencia; los elementos del grupo 6A forman muchos compuestos covalentes compartiendo un par de electrones con cada uno de los otros dos átomos. Son ejemplos típicos: H_2O, H_2S y Cl_2O. La fórmula de Lewis de estas moléculas es

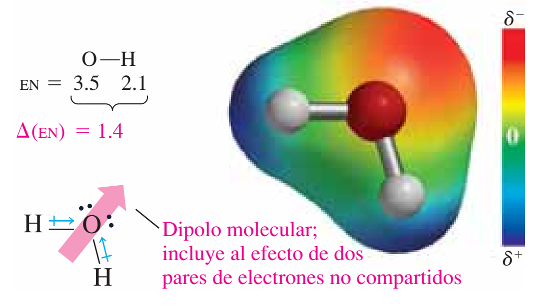
```
   ..        ..      ..  ..
H—O:      H—S:     :Cl—O:
  |         |       ..  |
  H         H          :Cl:
                        ..
```

Todas son moléculas polares, angulares; por ejemplo, el ángulo de enlace en el agua es de 104.5°, y la molécula es muy polar con un momento dipolar de 1.85 D.

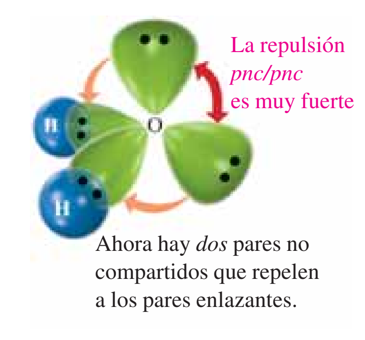
B. Teoría RPECV

La teoría RPECV predice que los cuatro pares de electrones que circundan al átomo de oxígeno en el H_2O deben tener una separación de 109.5° en una distribución tetraédrica. El ángulo de enlace observado H — O — H es de 104.5°; los dos pares no compartidos se repelen con fuerza entre sí y a los pares de electrones enlazantes, y estas repulsiones obligan a los pares enlazantes a estar más cerca. El resultado es la disminución del ángulo de enlace. La disminución del ángulo de enlace H — O — H (de 109.5° a 104.5°) supera a la disminución correspondiente del ángulo de enlace H — N — H del amoniaco (de 109.5° a 107.3°) debido a la repulsión *pnc*/*pnc* en el H_2O.

La diferencia de electronegatividad es grande (1.4 unidades), de tal manera que los enlaces O — H son bastante polares y los dipolos de enlace *refuerzan* el efecto de los dos pares no compartidos. Por lo tanto, la molécula de H_2O es muy polar. Su momento dipolar es de 1.8 D. El agua tiene propiedades inusuales, las cuales pueden explicarse, en su mayor parte, por su alta polaridad.



C. Teoría del enlace de valencia



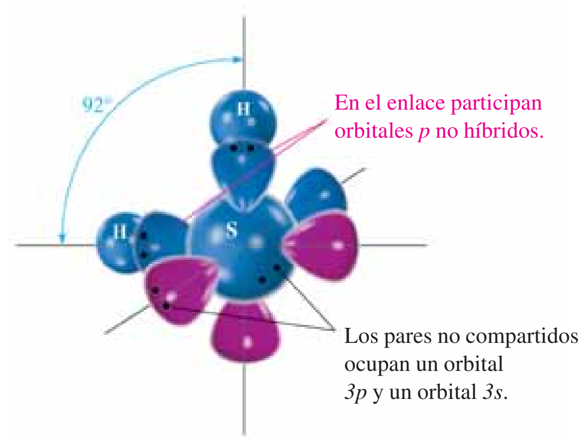
Ahora hay *dos* pares no compartidos que repelen a los pares enlazantes.

El ángulo de enlace del H_2O (104.5°) está más cerca del valor tetraédrico (109.5°) que del ángulo de 90° que resultaría del enlace de orbitales atómicos puros $2p$ del O. Por lo tanto, la teoría del enlace de valencia postula cuatro orbitales híbridos sp^3 centrados en el átomo de O: dos participan en la formación de enlaces y dos se mantienen como pares no compartidos.

Las moléculas y iones AB_2U_2, cada cual con cuatro grupos de electrones en torno al átomo central, *por lo general* tienen geometría electrónica tetraédrica, geometría molecular angular e hibridación sp^3 en el átomo central.

El sulfuro de hidrógeno, H_2S, también es una molécula angular, pero el ángulo de enlace H — S — H es de 92.2°. Este ángulo está más cerca del de 90° entre dos orbitales no híbridos $3p$ del S. Por lo tanto, *no* propondremos orbitales híbridos para describir el enlace en el H_2S. Los dos átomos de H pueden formar casi un ángulo recto entre sí cuando están unidos al átomo de S de mayor tamaño. Los ángulos de enlace en el H_2Se y en el H_2Te son de 91° y 89.5°, respectivamente, indicando que utilizan orbitales p puros para sus enlaces.

▶ El azufre está en el grupo 6A, justo abajo del oxígeno.

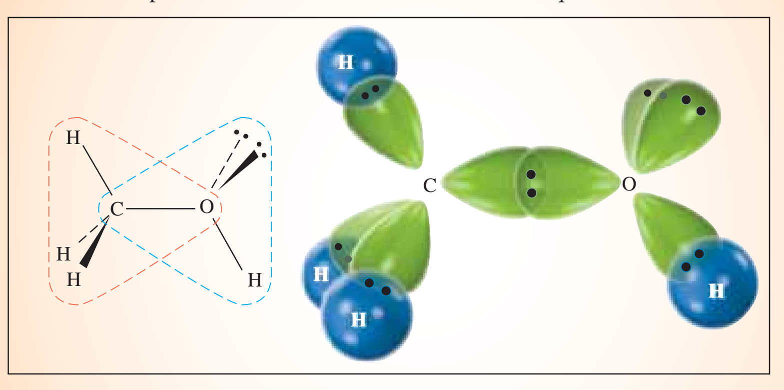


Sugerencia para resolver problemas Algunas moléculas tienen dos átomos centrales y pares no compartidos

El metanol, CH_3OH, es una molécula sencilla que tiene más de un átomo central *y* dos pares no compartidos. Es el miembro más sencillo de una familia de moléculas orgánicas que se conocen con el nombre de *alcoholes*; en todos los alcoholes está presente el grupo atómico C — O — H. La fórmula de Lewis del metanol es

```
      H
      |    ..
  H — C — O — H
      |    ..
      H
```

De nuevo consideraremos, en secuencia, la distribución en torno a los dos átomos centrales. El átomo de carbono (dentro del contorno rojo) tiene cuatro grupos de electrones. La teoría RPECV nos indica que este átomo tiene geometría *electrónica* tetraédrica; la distribución atómica resultante alrededor del átomo de C tiene cuatro átomos (uno de O y tres de H) en los vértices de esta distribución tetraédrica; por lo tanto, la geometría molecular en torno al átomo de C es tetraédrica. El átomo de oxígeno (dentro del contorno azul) tiene cuatro grupos de electrones; por consiguiente, éste tiene también geometría *electrónica* tetraédrica. Así que la distribución C — O — H es angular y hay dos pares no compartidos en el O. La interpretación EV es que ambos átomos tienen hibridación sp^3 y el enlace C — O se forma por superposición de un orbital híbrido sp^3 semiocupado del átomo de C con un orbital híbrido sp^3 semiocupado del átomo de O. Cada enlace covalente con H se forma por superposición de un orbital híbrido sp^3 semiocupado con un orbital 1*s* semiocupado del átomo de H. Cada par de electrones no compartido del O está en un orbital híbrido sp^3.



8.10 Geometría electrónica tetraédrica: especies ABU_3 (tres pares de electrones no compartidos en A)

▶ Aquí, X representa al halógeno.

HX, H : $\ddot{\underset{..}{X}}$: X_2, : $\ddot{\underset{..}{X}}$: $\ddot{\underset{..}{X}}$:

En el último caso, cualquier halógeno puede considerarse el átomo A de AB.

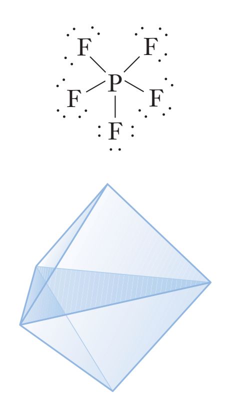
Cada elemento del grupo 7A tiene siete electrones en su nivel de energía ocupado más alto. Los elementos del grupo 7A forman moléculas como H — F, H — Cl, Cl — Cl y I — I compartiendo sus electrones con otro átomo. El otro átomo aporta un electrón al enlace. La fórmula de puntos de Lewis de estas moléculas se muestra al margen; toda molécula diatómica debe ser lineal y las teorías RPECV y EV no agregan nada a lo que ya conocemos sobre la geometría molecular de estas moléculas.

8.11 Geometría electrónica bipiramidal trigonal: AB_5, AB_4U, AB_3U_2 y AB_2U_3

A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

En la sección 8.8 vimos que los elementos del grupo 5A tienen cinco electrones en su capa ocupada más externa y forman algunas moléculas compartiendo sólo tres de esos electrones con

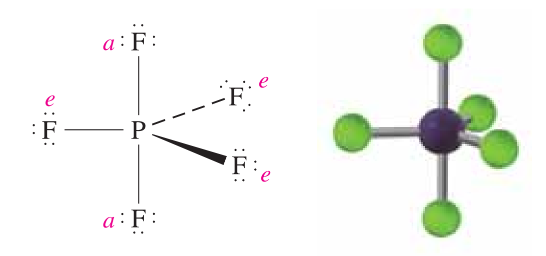
otros átomos (p. ej., NH_3, NF_3 y PCl_3). Los elementos del grupo 5A (P, As y Sb) que siguen a los del segundo periodo también forman algunos compuestos covalentes compartiendo sus cinco electrones de valencia con otros cinco átomos (consulte la sección 7.8). El pentafluoruro de fósforo, PF_5 (p. f. = −83 °C), es uno de estos compuestos. Cada átomo de P tiene cinco electrones de valencia que comparte con cinco átomos de F. La fórmula de Lewis del PF_5 (consulte el ejemplo 7.6) se muestra al margen. Las moléculas de PF_5 son **bipiramidales trigonales** no polares. Una **bipirámide trigonal** es un poliedro de seis caras que se compone de dos pirámides unidas por una base triangular (trigonal) común.



▶ Una bipirámide trigonal.

B. Teoría RPECV

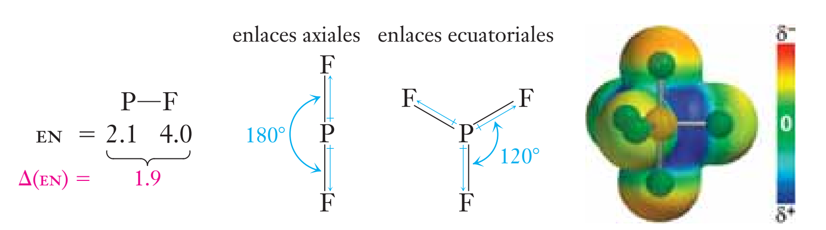
La teoría RPECV predice que los cinco grupos de electrones alrededor del átomo de fósforo del PF_5 deben estar lo más separados posibles. La separación máxima de cinco objetos en torno a un sexto objeto se logra cuando los cinco objetos (pares enlazantes) se colocan en los vértices y el sexto objeto se coloca en el centro (átomo de P) de una bipirámide trigonal (o triangular). Esto concuerda con las observaciones experimentales.



Los tres átomos de F marcados con *e* están en los vértices de una base común, en el mismo plano del átomo de P y reciben el nombre de átomos de F *ecuatoriales* (*e*). Los otros dos átomos de F, uno arriba y otro abajo del plano, reciben el nombre de átomos de F *axiales* (*a*). Los ángulos de enlace F — P — F son de 90° (de axial a ecuatorial), de 120° (de ecuatorial a ecuatorial) y de 180° (de axial a axial).

La gran diferencia de electronegatividad entre el P y el F (1.9) sugiere enlaces muy polares; entonces dividiremos los dipolos de enlace en dos grupos, ya que hay dos tipos diferentes de enlaces P — F en las moléculas de PF_5: axiales y ecuatoriales.

▶ Como ejercicio de geometría, ¿en cuántas formas diferentes pueden distribuirse en forma *simétrica* cinco átomos de flúor alrededor de un átomo de fósforo? Compare los ángulos de enlace hipotéticos de estas distribuciones con las de una distribución bipiramidal trigonal.

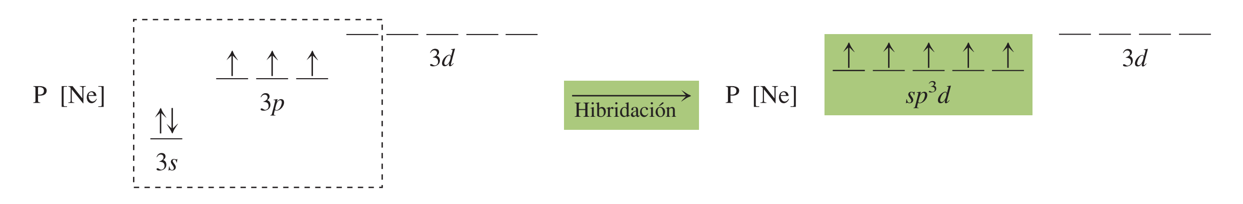


▶ Al igual que los dos enlaces del $BeCl_2$, los dos enlaces axiales tienen distribución lineal (consulte la sección 8.5). Los tres enlaces ecuatoriales tienen distribución trigonal plana, igual que en los enlaces del BF_3 (consulte la sección 8.6).

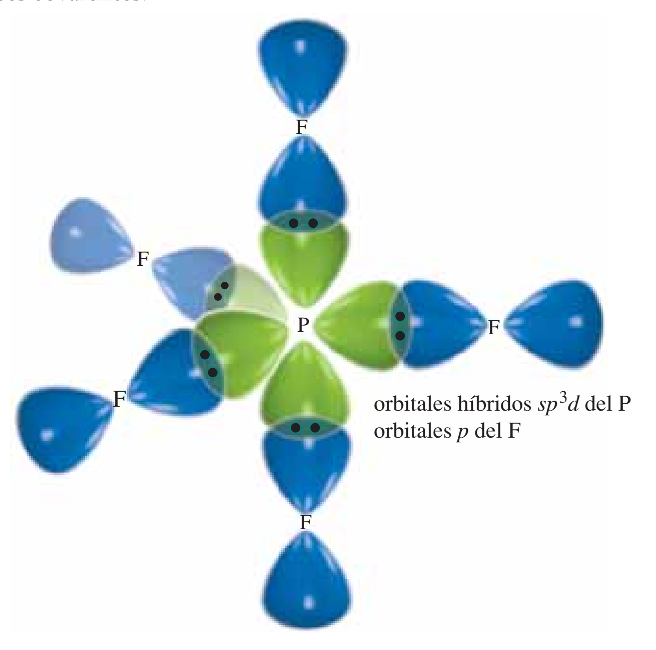
Los dos dipolos de enlace axiales se cancelan entre sí y los tres dipolos de enlace ecuatoriales también se cancelan; por lo tanto, las moléculas de PF_5 son no polares.

C. Teoría del enlace de valencia

Debido a que el fósforo es el átomo central en una molécula de PF_5, debe tener disponibles cinco orbitales semiocupados para formar enlaces con cinco átomos de F. La hibridación implica un orbital *d* de los orbitales vacíos 3*d* junto con los orbitales 3*s* y 3*p* del átomo de P.



Los cinco **orbitales híbridos sp^3d** en P están dirigidos hacia los vértices de una bipirámide trigonal. Cada uno de estos orbitales semiocupados se superpone con un orbital 2*p* ocupado individualmente de un átomo de F. El apareamiento resultante de los electrones de P y F da lugar a cinco enlaces covalentes.



Hay hibridación sp^3d del átomo central siempre que existan cinco grupos de electrones alrededor del átomo central. Las moléculas y iones AB_5 sin pares no compartidos en el átomo central tienen geometría electrónica bipiramidal trigonal, geometría molecular bipiramidal trigonal e hibridación sp^3d en el átomo central.

▶ Se dice que el átomo de P tiene una *capa de valencia expandida* (consulte la sección 7.8).

Vemos que en la hibridación sp^3d se utiliza un orbital *d* disponible de la capa ocupada más externa del átomo central. Los elementos pesados del grupo 5A (P, As, Sb) pueden formar cinco enlaces covalentes mediante esta hibridación. No obstante, el nitrógeno —también del grupo 5A— no puede formar cinco enlaces covalentes porque la capa de valencia del N sólo tiene un orbital *s* y tres orbitales *p* (pero no orbitales *d*). Los orbitales *s* y *p* de un nivel de energía dado (y, por consiguiente, cualquier serie de híbridos que se componga sólo de orbitales *s* y *p*) puede acomodar un *máximo* de ocho electrones y participar como *máximo* en cuatro enlaces covalentes. Lo mismo es válido para todos los elementos del segundo periodo, pues estos sólo tienen orbitales *s* y *p* en su capa de valencia; ningún átomo del primero y segundo periodos puede exhibir valencia expandida.

D. Pares electrónicos de valencia no compartidos en la geometría electrónica bipiramidal trigonal

▶ Recordatorio: La magnitud de las fuerzas de repulsión es:

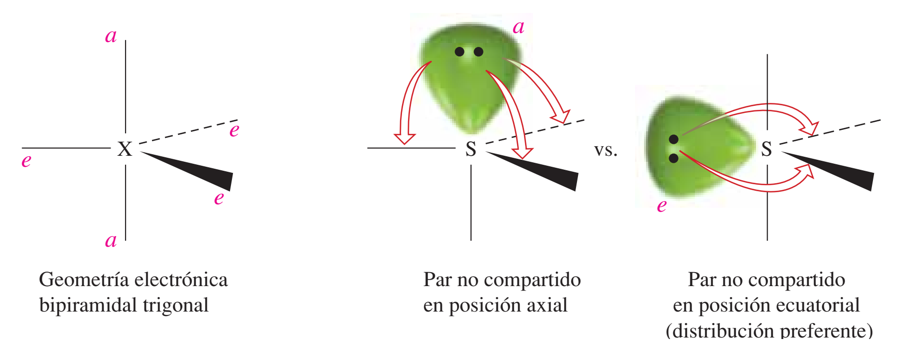
pnc/pnc ≫ *pnc/pe* > *pe/pe*

Como vimos en las secciones 8.8 y 8.9, los pares de electrones no compartidos ocupan más espacio que los pares enlazantes y esto provoca un aumento en la repulsión de los pares no compartidos. ¿Qué sucede cuando uno o más de los cinco grupos de electrones del átomo central son pares no compartidos? Primero consideremos la molécula de SF_4, cuya fórmula de Lewis es

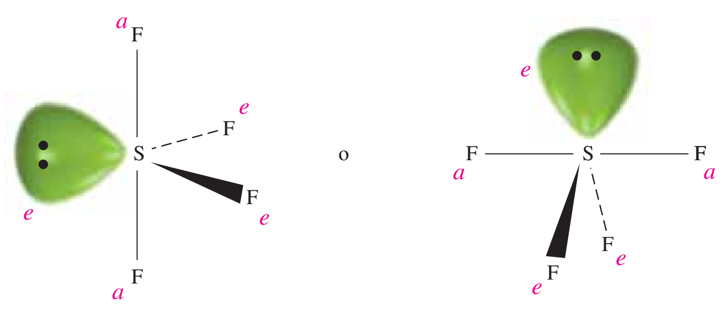
F F
S
F F

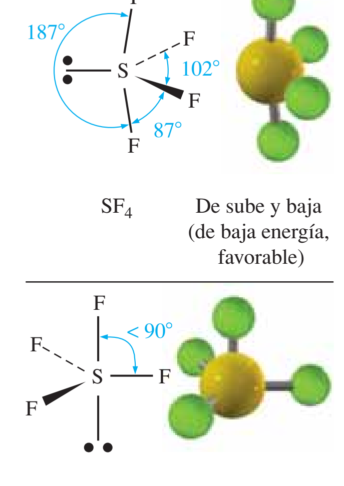
El átomo central, S, está unido a cuatro átomos y tiene un par no compartido, lo cual es un ejemplo de fórmula general AB_4U. El azufre tiene cinco grupos de electrones, así que sabemos que la geometría electrónica es bipiramidal trigonal y que los orbitales de enlace son orbitales híbridos sp^3d. Pero ahora surge una nueva pregunta: ¿es el par no compartido más estable en

una posición axial (*a*) o en una ecuatorial (*e*)? Si fuera en una posición axial, ésta estaría a 90° de los otros *tres* pares más cercanos (los pares enlazantes de los tres átomos de F que ocupan posiciones ecuatoriales) y a 180° del otro par axial. Si ocupara una posición ecuatorial, sólo los *dos* pares axiales estarían a 90° y los otros dos pares ecuatoriales estarían menos aglomerados: a 120°. El par no compartido estaría menos aglomerado en una posición *ecuatorial*.



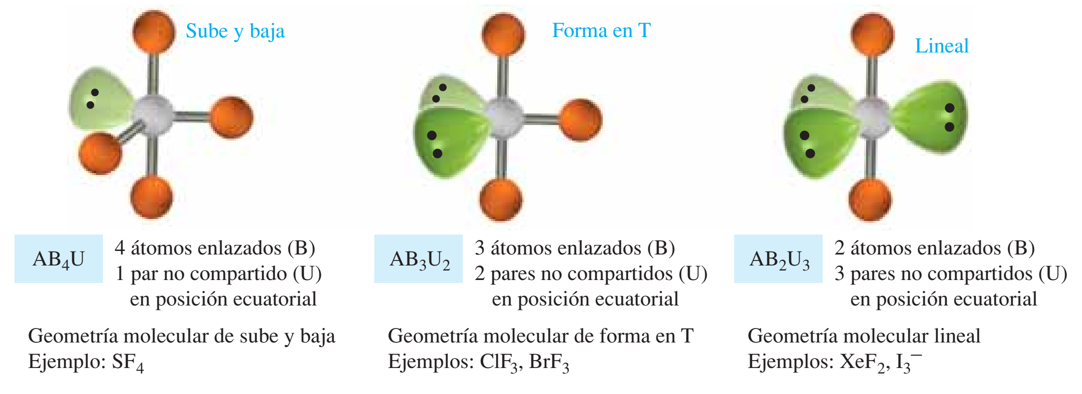
Los otros cuatro átomos de F ocuparían las cuatro posiciones restantes. Describiremos la distribución resultante de *átomos* como una **distribución de sube y baja**. Imagine que la distribución gira de modo que la línea que une a las dos posiciones axiales sea la tabla sobre la que dos personas sentadas se balancean en un sube y baja, y que las dos posiciones ecuatoriales son el pivote del balanceo.





Como vimos en las secciones 8.8 y 8.9, la magnitud variante de las repulsiones en que intervienen pares no compartidos y pares enlazantes suele verse reflejada en pequeñas diferencias de los ángulos de enlace respecto de los valores idealizados; por ejemplo, en la molécula de sube y baja de SF_4, la repulsión *pnc/pe* causa distorsión de los enlaces axiales S — F que se apartan del par no compartido formando un ángulo de 177°; los dos enlaces ecuatoriales S — F, idealmente a 120°, quedan más cerca a un ángulo de 101.6°.

Siguiendo el mismo razonamiento, podremos entender por qué más pares no compartidos ocuparán posiciones ecuatoriales (AB_3U_2 con dos pares no compartidos ecuatoriales o AB_2U_3, con los tres pares no compartidos, en posición ecuatorial). Estas distribuciones se resumen en la figura 8.2.



AB_4U	4 átomos enlazados (B) 1 par no compartido (U) en posición ecuatorial	AB_3U_2	3 átomos enlazados (B) 2 pares no compartidos (U) en posición ecuatorial	AB_2U_3	2 átomos enlazados (B) 3 pares no compartidos (U) en posición ecuatorial
Geometría molecular de sube y baja Ejemplo: SF_4		Geometría molecular de forma en T Ejemplos: ClF_3, BrF_3		Geometría molecular lineal Ejemplos: XeF_2, I_3^-	

Figura 8.2 Distribución de átomos enlazados y pares no compartidos (cinco grupos de electrones: geometría electrónica piramidal trigonal).

8.12 Geometría electrónica octaédrica: AB_6, AB_5U y AB_4U_2

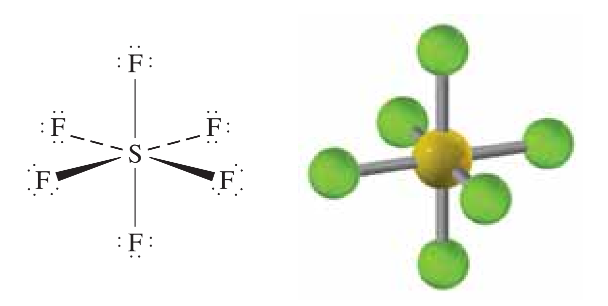
A. Hechos experimentales y fórmulas de Lewis

Los elementos del grupo 6A abajo del oxígeno forman algunos compuestos covalentes del tipo AB_6 compartiendo sus seis electrones de valencia con otros átomos. Un ejemplo es el hexafluoruro de azufre, SF_6 (p. f. = −51 °C), un gas no reactivo. Las moléculas de hexafluoruro de azufre son moléculas octaédricas no polares. El ion hexafluorofosfato, PF_6^-, es un ejemplo de ion poliatómico del tipo AB_6.

▶ En un **octaedro** *regular,* cada una de las caras es un triángulo equilátero.

B. Teoría RPECV

En una molécula de SF_6 hay seis pares de electrones en la capa de valencia y seis átomos de F alrededor de un átomo de S. Puesto que en la capa de valencia del azufre no hay pares no compartidos, las geometrías molecular y electrónica del SF_6 son idénticas. La máxima separación posible de los seis pares de electrones alrededor de un átomo de S se alcanza cuando los pares de electrones ocupan los vértices y el átomo de azufre es el centro de un octaedro regular. Por esta razón, la teoría RPECV concuerda con la observación de que las moléculas de SF_6 son **octaédricas**.

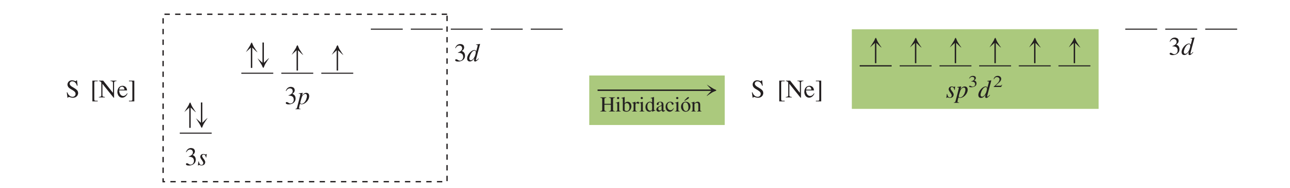


En esta molécula octaédrica, los ángulos de enlace F—S—F son de 90° y 180° y cada enlace S—F es muy polar, pero cada dipolo de enlace se cancela mediante un dipolo igual a 180° de él; por lo tanto, los dipolos de enlace grandes se cancelan y la molécula de SF_6 es no polar.

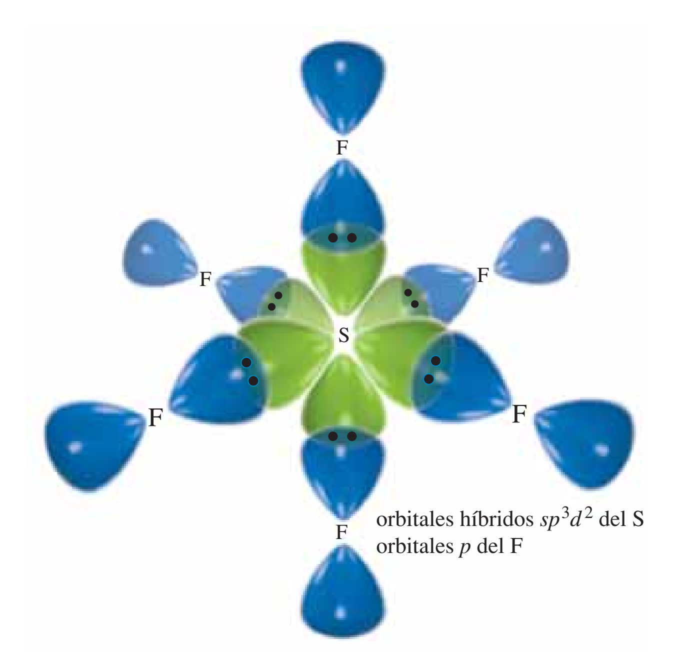
Por un razonamiento semejante, la teoría RPECV predice geometría electrónica octaédrica y geometría molecular octaédrica para el ion PF_6^-, que tiene seis pares de electrones en la capa de valencia y seis átomos de F alrededor de un átomo de P.

C. Teoría del enlace de valencia

Los átomos de azufre pueden utilizar un orbital 3*s*, tres orbitales 3*p* y dos orbitales 3*d* para formar seis orbitales híbridos que acomodan a seis pares de electrones:



Los seis **orbitales híbridos sp^3d^2** están dirigidos hacia los vértices de un octaedro regular y cada orbital híbrido sp^3d^2 se superpone con un orbital 2*p* semiocupado del flúor para formar un total de seis enlaces covalentes.



▶ El Se y el Te, del mismo grupo, forman compuestos análogos. No así el O, debido a que no posee orbitales *d* de baja energía disponibles con los que se puedan hibridar los orbitales *s* y *p*.

Una figura análoga se podría dibujar para el ion PF_6^-.

Un átomo central tiene hibridación sp^3d^2 siempre que haya seis grupos de electrones alrededor del átomo central. Las moléculas y iones AB_6 sin pares no compartidos en el átomo central tienen geometría electrónica octaédrica, geometría molecular octaédrica e hibridación sp^3d^2 del átomo central.

D. Pares no compartidos en la geometría electrónica octaédrica

Puede seguirse el mismo razonamiento que en la parte D de la sección 8.11 para predecir la posición preferente de los pares no compartidos del átomo central de una geometría electrónica octaédrica. Debido a la gran simetría de la distribución octaédrica, las seis posiciones son equivalentes; por lo tanto, no importa en qué posición del dibujo coloquemos al primer par no compartido; la descripción de las moléculas y iones AB_5U indica que tienen geometría molecular **piramidal cuadrada**. Cuando está presente un segundo par no compartido, la distribución más estable tiene los dos pares no compartidos en dos posiciones octaédricas a 180° entre sí. Esto conduce a una geometría molecular **cuadrada plana** de las especies AB_4U_2. Estas distribuciones se muestran en la figura 8.3.

▶ Dos pares no compartidos a 90° entre sí estarían mucho más aglomerados.

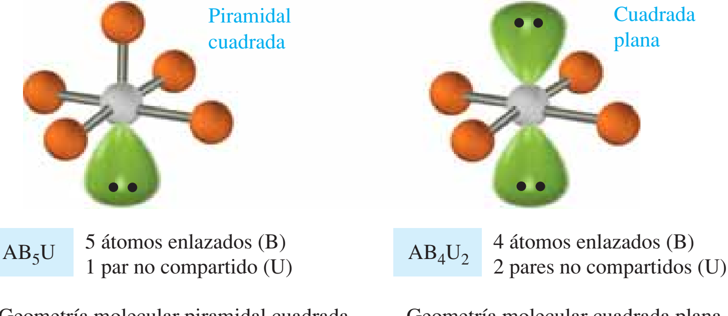


Figura 8.3 Distribución de átomos enlazados y pares no compartidos (seis grupos de electrones: geometría electrónica octaédrica).

8.13 Un par de electrones no compartidos en el átomo central: resumen

En la tabla 8.3 se resume una gran cantidad de información referente a las moléculas y iones con pares de electrones no compartidos en el átomo central. Estudie cuidadosamente esta tabla.

Tabla 8.3 Geometría molecular de especies con pares no compartidos (U) en el átomo central

Fórmula general	Grupos de electrones[a]	Geometría electrónica	Hibridación del átomo central	Pares no compartidos	Geometría molecular	Ejemplos
AB_2U	3	trigonal plana	sp^2	1	Angular	O_3, NO_2^-, SO_2
AB_3U	4	tetraédrica	sp^3	1	Piramidal trigonal	NH_3, SO_3^{2-}
AB_2U_2	4	tetraédrica	sp^3	2	Angular	H_2O, NH_2^-
AB_4U	5	bipiramidal trigonal	sp^3d	1	Sube y baja	SF_4
AB_3U_2	5	bipiramidal trigonal	sp^3d	2	Forma en T	ICl_3, ClF_3
AB_2U_3	5	bipiramidal trigonal	sp^3d	3	Linear	XeF_2, I_3^-
AB_5U	6	octaédrica	sp^3d^2	1	Piramidal cuadrada	IF_5, BrF_5
AB_4U_2	6	octaédrica	sp^3d^2	2	Cuadrada plana	XeF_4, IF_4^-

[a]Para determinar la geometría RPECV, los enlaces dobles y triples se tratan como un grupo de electrones.

Sugerencia para resolver problemas Dónde colocar pares no compartidos en el átomo central

Recuerde que los pares no compartidos ocupan más espacio que los pares enlazantes, de modo que aquéllos siempre se colocan en posiciones donde estén menos aglomerados.

Si la fórmula de Lewis de una molécula o ion tiene un solo par no compartido: en las geometrías electrónicas lineal, trigonal plana, tetraédrica u octaédrica, todas las posiciones son equivalentes, de modo que no importa dónde coloquemos al par no compartido. En la geometría electrónica bipiramidal trigonal, colocamos al par no compartido en la posición ecuatorial donde éste se encuentre menos aglomerado y a los átomos enlazados en las otras posiciones.

Si la fórmula de Lewis tiene dos pares no compartidos: en las geometrías electrónica, tetraédrica o trigonal plana, podemos colocar los pares no compartidos en dos posiciones cualesquiera y a los átomos enlazados en las otras posiciones. En la geometría electrónica bipiramidal trigonal, coloque los dos pares no compartidos en dos posiciones ecuatoriales (separadas 120°) donde estén menos aglomerados y a los pares enlazados en las otras posiciones. En la geometría electrónica octaédrica, coloque los dos pares no compartidos en dos posiciones *opuestas* (180°) y a los átomos enlazados en las otras posiciones.

8.14 Compuestos que tienen enlaces dobles

En el capítulo 7 escribimos las fórmulas de Lewis de algunas moléculas y iones poliatómicos con enlaces dobles y triples. Hasta ahora no se ha considerado el enlace y forma de estas especies. Tomemos al etileno (eteno), C_2H_4, como ejemplo específico; su fórmula de Lewis es

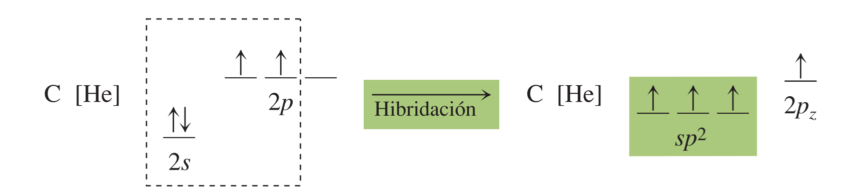
$$S = N - A$$
$$= 24 - 12 = 12e^- \text{ compartidos}$$

$$\begin{matrix} H & & & & H \\ & \diagdown & & \diagup & \\ & & C{=}C & & \\ & \diagup & & \diagdown & \\ H & & & & H \end{matrix}$$

Cada átomo tiene tres grupos de electrones; la teoría RPECV indica que cada átomo de C se encuentra en el centro de un plano trigonal.

En la teoría del enlace de valencia se considera que cada átomo de carbono con doble enlace tiene hibridación sp^2, con un electrón en un orbital híbrido sp^2 y un electrón en el orbital $2p$ no híbrido. Este orbital $2p$ es perpendicular al plano de los tres orbitales híbridos sp^2:

▶ Aquí cada átomo de C se toma como átomo central. Recuerde que cada átomo enlazado cuenta como *un* grupo de electrones.



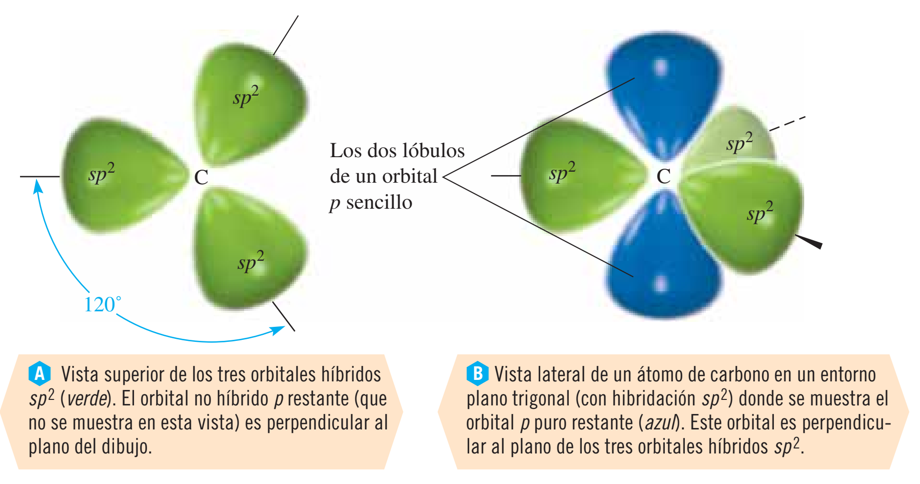
Recuerde que los orbitales híbridos sp^2 están dirigidos a los vértices de un triángulo equilátero; en la figura 8.4 se muestran las vistas desde arriba y lateral de estos orbitales híbridos.

Los dos átomos de C interactúan por superposición frontal (punta con punta) de los orbitales híbridos sp^2 apuntando uno hacia el otro para formar un *enlace sigma* (σ) y, por superposición lateral de los orbitales $2p$ no híbridos, para formar un *enlace pi* (π).

Un **enlace sigma** es un enlace que resulta de la superposición frontal de orbitales atómicos. *La región donde se comparten electrones es a lo largo y en forma cilíndrica alrededor de una línea imaginaria que conecta a los átomos enlazados.*

Todos los enlaces sencillos son enlaces sigma. En la formación de enlaces sigma intervienen muchos tipos de orbitales atómicos puros y orbitales híbridos.

Un **enlace pi** es el que resulta de la superposición lateral de orbitales atómicos. *Las regiones donde se comparten electrones son lados opuestos de una línea imaginaria que conecta a los átomos enlazados y paralelas a esta línea.*



A Vista superior de los tres orbitales híbridos sp^2 (*verde*). El orbital no híbrido *p* restante (que no se muestra en esta vista) es perpendicular al plano del dibujo.

B Vista lateral de un átomo de carbono en un entorno plano trigonal (con hibridación sp^2) donde se muestra el orbital *p* puro restante (*azul*). Este orbital es perpendicular al plano de los tres orbitales híbridos sp^2.

Figura 8.4 Orbitales en un átomo de carbono con hibridación sp^2

Un enlace pi *sólo* se puede formar si ya hay un enlace sigma entre dos átomos iguales; los enlaces sigma y pi juntos forman un enlace doble (figura 8.5). Los orbitales 1*s* (con un e^- cada uno) de cuatro átomos de hidrógeno se superponen con los cuatro orbitales sp^2 restantes (con un e^- cada uno) de los átomos de carbono para formar cuatro enlaces sigma C — H (figura 8.6).

Un enlace doble se compone de un enlace sigma y un enlace pi.

Como consecuencia de la hibridación sp^2 de los átomos de C en los enlaces dobles carbono-carbono, cada átomo de carbono ocupa el centro de un plano trigonal. Los orbitales *p* que se superponen para formar el enlace π deben estar paralelos entre sí para que pueda ocurrir una superposición efectiva. A esto se suma una restricción más, es decir: el hecho de que esos planos trigonales (que comparten un vértice común) también deben ser *coplanares*.

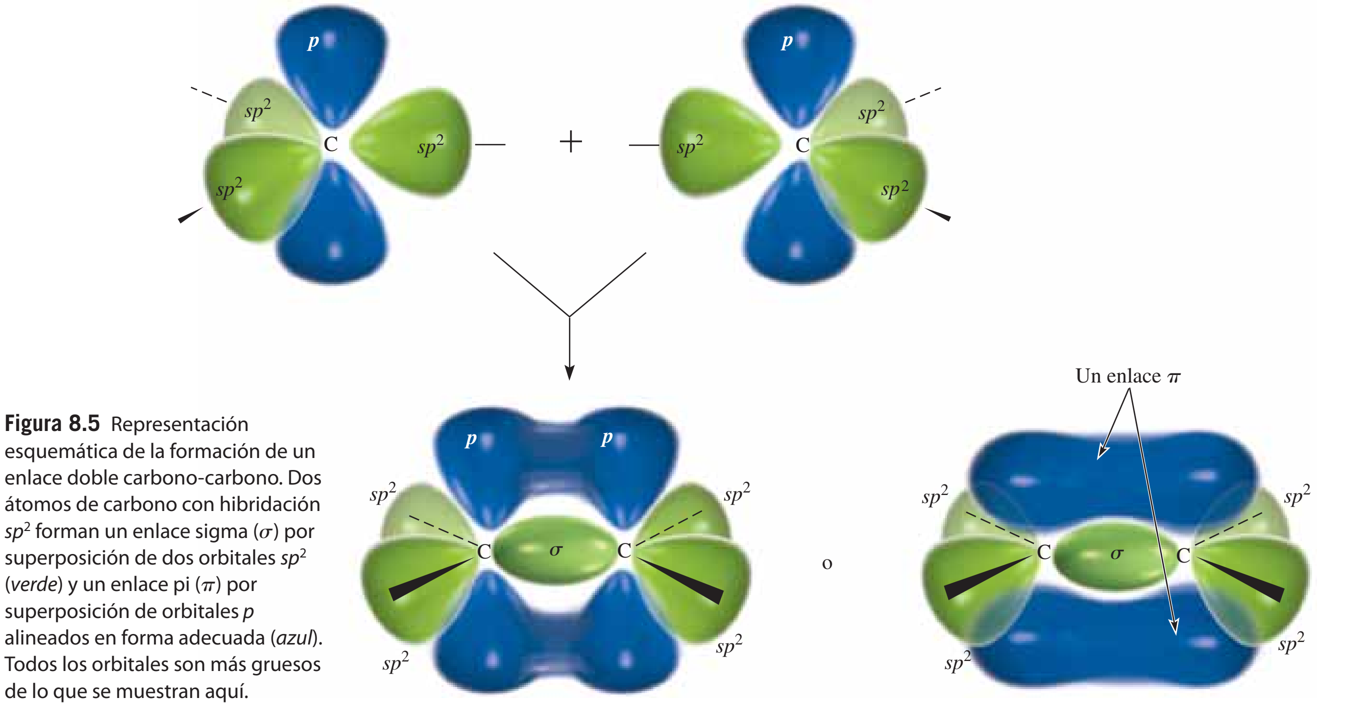


Figura 8.5 Representación esquemática de la formación de un enlace doble carbono-carbono. Dos átomos de carbono con hibridación sp^2 forman un enlace sigma (σ) por superposición de dos orbitales sp^2 (*verde*) y un enlace pi (π) por superposición de orbitales *p* alineados en forma adecuada (*azul*). Todos los orbitales son más gruesos de lo que se muestran aquí.

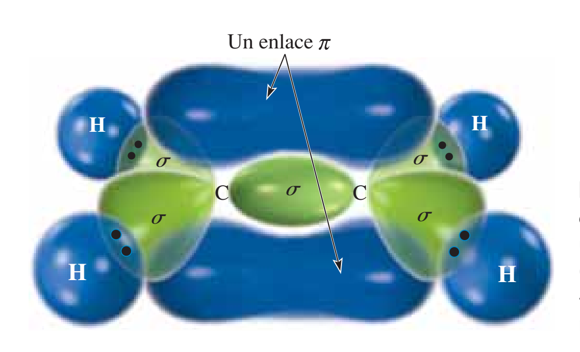


Figura 8.6 Cuatro enlaces σ C— H, un enlace σ C— C (*verde*) y un enlace π C— C (*azul*) de la molécula plana C_2H_4.

© Charles D. Winters

Un uso importante del etileno, C_2H_4, es la fabricación de polietileno: un plástico no reactivo irrompible.

Por lo tanto, los cuatro átomos enlazados a los dos átomos de C unidos por un enlace doble deben estar en el mismo plano (véase la figura 8.6). Muchos otros compuestos orgánicos importantes tienen enlaces dobles carbono-carbono; algunos se describen en el capítulo 23.

▶ Los tres orbitales *p* de una serie son indistinguibles. Podemos marcar el que participa en la hibridación como "p^x" para ayudarnos a imaginar la orientación de los dos orbitales *p* no híbridos del carbono.

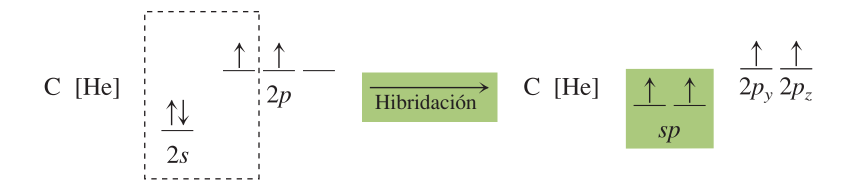
8.15 Compuestos que tienen enlaces triples

El etino (acetileno), C_2H_2, es un compuesto que tiene un enlace triple. Su fórmula de Lewis es

$$S = N - A = 20 - 10 = \underline{10e^- \text{ compartidos}} \qquad \text{H}:\text{C}\vdots\vdots\text{C}:\text{H} \qquad \text{H—C}\equiv\text{C—H}$$

La teoría RPECV predice que los dos grupos de electrones que rodean a cada átomo de carbono están separados 180°.

Cada átomo de carbono con enlace triple tiene dos grupos de electrones, de modo que la teoría del enlace de valencia afirma que cada uno tiene hibridación *sp* (consulte la sección 8.5). Seleccionaremos a los orbitales p_x como los que participan en la hibridación; el carbono tiene un electrón en cada orbital híbrido *sp* y un electrón en cada uno de los orbitales $2p_y$ y $2p_z$ (antes de formar enlaces) (véase la figura 8.7).



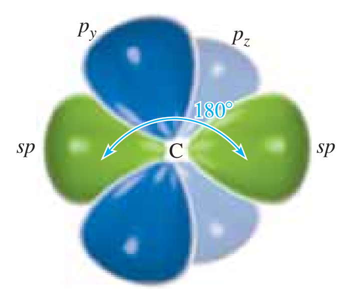
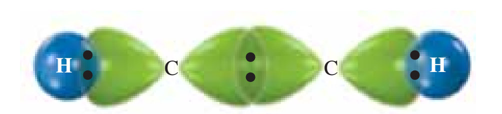


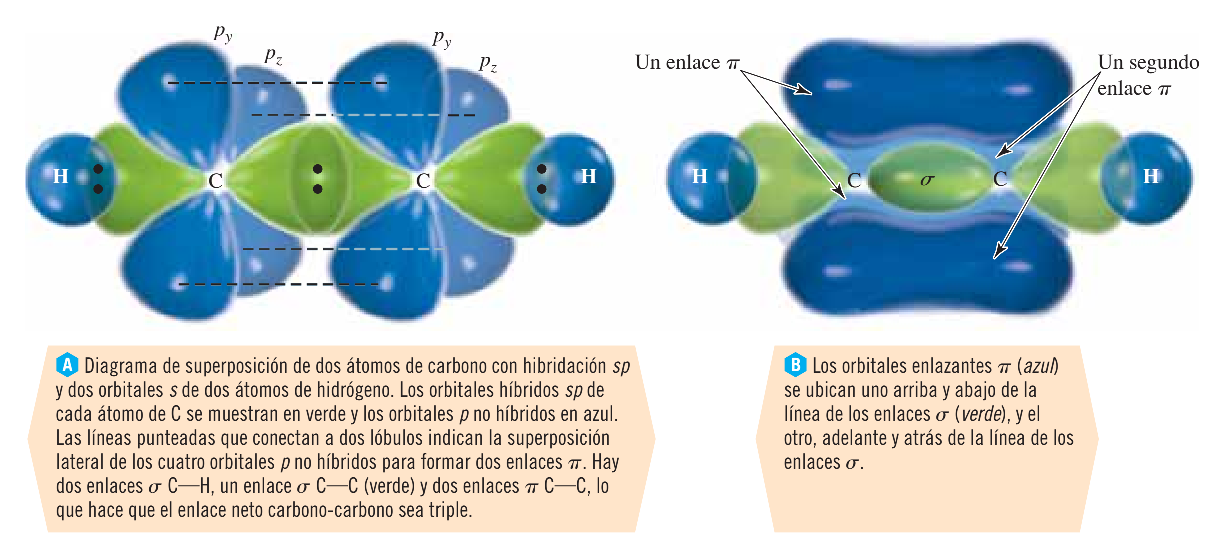
Figura 8.7 Diagrama de los dos orbitales lineales con hibridación *sp* (*verde*) de un átomo. Estos están en línea recta y los dos orbitales *p*, p_y y p_z, no híbridos (*azul*) están en el plano perpendicular y son perpendiculares entre sí.

Los dos átomos de carbono forman un enlace sigma por superposición frontal de los orbitales híbridos *sp*; cada átomo de carbono forma también un enlace sigma con un átomo de H. Los orbitales híbridos *sp* de cada átomo están separados 180°. Por lo tanto, la molécula completa debe ser lineal.



Los orbitales atómicos $2p_y$ y $2p_z$ no híbridos son perpendiculares entre sí y a la línea que pasa por el centro de los dos orbitales híbridos *sp* (figura 8.8). La superposición lateral de los orbitales $2p_y$ de los dos átomos de C forma un enlace pi; la superposición lateral de los orbitales $2p_z$ forma otro enlace pi.

Un enlace triple se compone de un enlace sigma y dos enlaces pi.



A Diagrama de superposición de dos átomos de carbono con hibridación *sp* y dos orbitales *s* de dos átomos de hidrógeno. Los orbitales híbridos *sp* de cada átomo de C se muestran en verde y los orbitales *p* no híbridos en azul. Las líneas punteadas que conectan a dos lóbulos indican la superposición lateral de los cuatro orbitales *p* no híbridos para formar dos enlaces π. Hay dos enlaces σ C—H, un enlace σ C—C (verde) y dos enlaces π C—C, lo que hace que el enlace neto carbono-carbono sea triple.

B Los orbitales enlazantes π (*azul*) se ubican uno arriba y abajo de la línea de los enlaces σ (*verde*), y el otro, adelante y atrás de la línea de los enlaces σ.

Figura 8.8 Molécula de acetileno, C_2H_2.

▶ En el propino, el átomo de C del grupo CH_3 tiene hibridación sp^3 y ocupa el centro de una distribución tetraédrica.

Algunas otras moléculas que tienen átomos unidos por enlaces triples son el nitrógeno, N≡N; cianuro de hidrógeno, H—C≡N y propino, CH_3—C≡C—H. En cada caso, los átomos que intervienen en los enlaces triples tienen hibridación *sp*. En el enlace triple, cada átomo interviene en un enlace sigma y dos enlaces pi. En el dióxido de carbono :O=C=O:, el átomo de C debe participar en dos enlaces pi (a dos átomos de oxígeno por separado) y también interviene en dos enlaces sigma, de modo que también tiene hibridación *sp*, y la molécula es lineal.

8.16 Resumen de las geometrías electrónica y molecular

Hemos estudiado varios tipos comunes de moléculas y iones poliatómicos, y se dio una explicación razonable de la estructura y polaridad observadas de estas especies. En la tabla 8.4 se ofrece un resumen.

Nuestro estudio del enlace covalente ejemplifica algunos puntos importantes:

1. Las moléculas y iones poliatómicos tienen forma definida.
2. Las propiedades de las moléculas y iones poliatómicos dependen, en gran medida, de su forma. Son muy importantes las capas de electrones incompletas y pares de electrones no compartidos sobre el elemento central.
3. Sólo existen *cinco* geometrías electrónicas y todas las geometrías moleculares son simplemente casos especiales de estas cinco geometrías básicas (tabla 8.4).

Nuestras ideas sobre el enlace químico son el resultado de muchos años de estudio y, a medida que han mejorado las técnicas experimentales para determinar la *estructura* de las moléculas, también hemos avanzado en la comprensión del enlace químico. Las observaciones experimentales sobre la geometría molecular son la fuente de nuestras ideas acerca del enlace químico. La prueba final de cualquier teoría es: ¿puede ésta predecir en forma correcta los resultados de los experimentos antes de efectuarlos? Si la respuesta es sí, podemos confiar en la teoría. Cuando la respuesta es no, la teoría debe modificarse. Las teorías actuales sobre el enlace químico nos permiten hacer predicciones, en general, correctas.

Tabla 8.4 Resumen de las geometrías electrónica y molecular de moléculas y iones poliatómicos

Grupos de electrones (*ge*)[a]	Geometría electrónica	Hibridación del átomo central (ángulos)	Orientación del orbital híbrido	Ejemplos	Geometría molecular
2	lineal	*sp* (180°)	A	$BeCl_2$ $HgBr_2$ CdI_2 CO_2 [b] C_2H_2 [c]	lineal lineal lineal lineal lineal
3	trigonal plana	sp^2 (120°)	A	BF_3 BCl_3 NO_3^- [e] SO_2 [d,e] NO_2^- [d,e] C_2H_4 [f]	trigonal plana trigonal plana trigonal plana angular (AB_2U) angular (AB_2U) plana (trigonal plana en cada C)
4	tetraédrica	sp^3 (109.5°)	A	CH_4 CCl_4 NH_4^+ SO_4^{2-} $CHCl_3$ NH_3 [d] SO_3^{2-} [d] H_3O^+ [d] H_2O [d]	tetraédrica tetraédrica tetraédrica tetraédrica distorsionada tetraédrica piramidal (AB_3U) piramidal (AB_3U) piramidal (AB_3U) angular (AB_2U_2)
5	bipiramidal trigonal	sp^3d (90°, 120°, 180°)	A	PF_5 $SbCl_5$ SF_4 [d] ClF_3 [d] XeF_2 [d] I_3^- [d]	bipiramidal trigonal bipiramidal trigonal sube y baja (AB_4U) forma en T (AB_3U_2) lineal (AB_2U_3) lineal (AB_2U_3)
6	octaédrica	sp^3d^2 (90°, 180°)	A	SF_6 SeF_6 PF_6^- BrF_5 [d] XeF_4 [d]	octaédrica octaédrica octaédrica piramidal cuadrada (AB_5U) cuadrada plana (AB_4U_2)

[a] Número de grupos de electrones alrededor del átomo central. Un grupo de electrones puede formar un enlace sencillo, un enlace doble, un enlace triple o un par no compartido. Estos determinan la geometría electrónica y, por lo tanto, la hibridación del átomo central.

[b] Tiene dos enlaces dobles.

[c] Tiene un enlace triple.

[d] El átomo central de la molécula o ion tiene pares de electrones no compartidos.

[e] Implica enlaces con resonancia.

[f] Tiene un enlace doble.

TÉRMINOS CLAVE

Angular Término utilizado para describir la geometría molecular de una molécula que tiene dos átomos enlazados a un átomo central y uno o más pares no compartidos en el átomo central (AB_2U o AB_2U_2); también recibe el nombre de *forma en* V o *angulada*.

Átomo central Átomo en una molécula o en un ion poliatómico que está enlazado a más de un átomo distinto.

Bipiramidal trigonal Término utilizado para describir la geometría electrónica alrededor de un átomo central que tiene cinco grupos de electrones. También se utiliza para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómico que tiene un átomo en el centro enlazado a cinco átomos en los vértices de una bipirámide trigonal (AB_5).

Bipirámide trigonal Poliedro de seis lados con cinco ápices (vértices) que consiste en dos pirámides que comparten una base triangular común.

Capa de valencia Capa de electrones más externa ocupada de un átomo.

Cuadrada plana Término utilizado para describir a moléculas y iones poliatómicos que tienen un átomo en el centro y cuatro átomos en los vértices de un cuadrado.

Enlace pi (π) Enlace que resulta de la superposición lateral de orbitales atómicos, en el que las regiones en las que se comparten electrones están en lados opuestos y son paralelas a una línea imaginaria que conecta a los átomos enlazados.

Enlace sigma (σ) Enlace que resulta de la superposición frontal de orbitales atómicos, en el que la región donde se comparten electrones se ubica a lo largo y (cilíndricamente) de manera simétrica a una línea imaginaria que conecta a los átomos enlazados.

Forma en T Término utilizado para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómico que tiene tres átomos enlazados a un átomo central y dos pares no compartidos en el átomo central (AB_3U_2).

Fórmula de Lewis Método para representar a una molécula o unidad formular en el que se muestran los átomos y sólo los electrones de la capa más externa; no muestra la forma.

Geometría electrónica Distribución geométrica de los grupos de electrones enlazados y pares no compartidos alrededor del átomo central de una molécula o ion poliatómico. Esta distribución minimiza las repulsiones entre los grupos de electrones; cada geometría electrónica implica una hibridación particular en el átomo central.

Geometría molecular Distribución de átomos (*no* de pares de electrones no compartidos) alrededor de un átomo central de una molécula o ion poliatómicos.

Grupo de electrones Grupo de electrones de capa de valencia que determina la geometría electrónica de un átomo central; puede ser un enlace sencillo, enlace doble, enlace triple o par no compartido.

Hibridación Mezcla de los orbitales atómicos de un átomo para formar nuevos orbitales híbridos con la misma capacidad electrónica y con propiedades y energías intermedias entre aquellos de los orbitales sin hibridar originales.

Lineal Término utilizado para describir la geometría electrónica alrededor de un átomo central que tiene dos grupos de electrones; también se utiliza para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene un átomo en el centro enlazado a dos átomos en lados opuestos (180°) del átomo central (AB_2 o AB_2U_3).

Octaédrica Término que se emplea para describir la geometría electrónica alrededor de un átomo central que tiene seis grupos de electrones. También sirve para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene un átomo en el centro enlazado a seis átomos en los vértices de un octaedro (AB_6).

Octaedro (regular) Poliedro de ocho caras triangulares equiláteras de igual tamaño y seis ápices (vértices).

Orbitales híbridos Orbitales formados en un átomo mediante el proceso de hibridación.

Piramidal cuadrada Término utilizado para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómico que tiene cinco átomos enlazados a un átomo central y un par no compartido en el átomo central (AB_5U).

Piramidal trigonal Término que se emplea para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene tres átomos enlazados a un átomo central y un par no compartido en el átomo central (AB_3U).

Sube y baja Término utilizado para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene cuatro átomos enlazados al átomo central y un par no compartido en el átomo central (AB_4U).

Superposición de orbitales Interacción de orbitales de diferentes átomos en la misma región del espacio.

Teoría de la repulsión de los pares electrónicos de la capa de valencia (RPECV) En esta teoría se supone que los pares de electrones de valencia están distribuidos alrededor del elemento central de una molécula o ion poliatómicos, de modo tal que exista la máxima separación (y mínima repulsión) entre los grupos de electrones.

Teoría del enlace de valencia (EV) En esta teoría se supone que los enlaces covalentes se forman cuando se superponen los orbitales atómicos de diferentes átomos y se comparten electrones.

Tetraédrica Término utilizado para describir la geometría electrónica alrededor de un átomo central que tiene cuatro grupos de electrones; también se utiliza para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene un átomo en el centro enlazado a cuatro átomos en los vértices de un tetraedro (AB_4).

Tetraedro (regular) Poliedro con cuatro lados iguales, caras triangulares equiláteras y cuatro ápices (vértices).

Trigonal plana Término que se utiliza para describir la geometría electrónica alrededor de un átomo central que tiene tres grupos de electrones; también se utiliza para describir la geometría molecular de una molécula o ion poliatómicos que tiene un átomo en el centro enlazado a tres átomos en los vértices de un triángulo equilátero (AB_3).

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

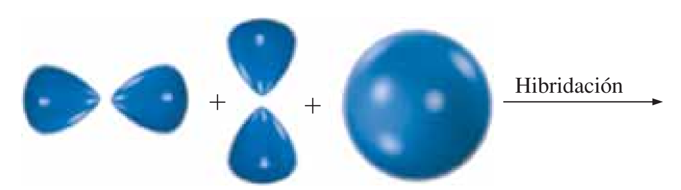
Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Teoría RPECV: conceptos generales

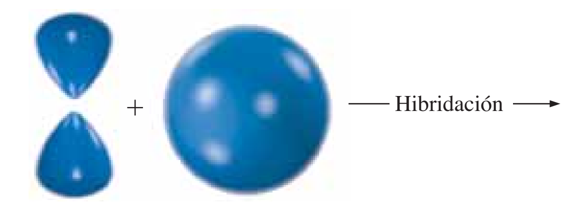
1. Enuncie en sus propias palabras la idea básica de la teoría RPECV.
2. *a*) Mencione la diferencia entre "pares de electrones no compartidos" y "pares de electrones enlazantes". *b*) ¿Cuáles tienen el mayor requerimiento espacial? ¿Cómo podemos saber esto? *c*) Indique el orden de repulsión creciente entre pares de electrones no compartidos y pares de electrones enlazantes.
3. ¿Cuáles son las dos formas que las especies triatómicas podrían tener? ¿Cuáles son las diferencias de las geometrías electrónicas de las dos formas?
4. ▲ ¿Cuál es el tratamiento que se da a los enlaces dobles y triples cuando se emplea la teoría RPECV para predecir la geometría molecular? ¿Qué tratamiento recibe un solo electrón no compartido?
5. Dibuje las tres distribuciones posibles diferentes de tres átomos B alrededor de un átomo central A de una molécula AB_3U_2. ¿Cuál de estas estructuras describe de manera correcta la geometría molecular? ¿Por qué? ¿Cuáles son los ángulos de enlace ideales que se predicen? ¿Cuál es la desviación de los ángulos de enlace observados respecto de estos valores?
6. Dibuje las tres distribuciones posibles diferentes de dos átomos B alrededor de un átomo central A de una molécula AB_2U_3. ¿Cuál de estas estructuras describe de manera correcta a la geometría molecular? ¿Por qué?

Teoría del enlace de valencia: conceptos generales

7. ¿Qué se entiende por hibridación de orbitales atómicos? ¿Por qué es útil la teoría de hibridación de orbitales?
8. *a*) ¿Qué relación existe entre los grupos de electrones de un átomo y el número de sus orbitales atómicos puros que participa en la hibridación? *b*) ¿Qué relación hay entre el número de orbitales atómicos que participa en la hibridación y el número de orbitales atómicos híbridos que se forman?
9. ¿Qué hibridación está asociada con estas geometrías electrónicas: trigonal plana, lineal, tetraédrica, octaédrica, bipiramidal trigonal?
10. Elabore dibujos de los orbitales alrededor de los átomos con hibridación *a*) sp, *b*) sp^2, *c*) sp^3, *d*) sp^3d y *e*) sp^3d^2. Muestre en los dibujos todos los orbitales p no híbridos que podrían participar en la formación de enlaces múltiples.
11. ¿Qué tipo de hibridación podría predecir para moléculas que tienen la fórmula general siguiente? *a*) AB_4; *b*) AB_2U_3; *c*) AB_3U; *d*) ABU_4; *e*) ABU_3.
12. Repita el ejercicio 11 para *a*) ABU_5; *b*) AB_2U_4; *c*) AB_3; *d*) AB_3U_2; *e*) AB_5.
13. *a*) ¿Cuál es el número máximo de enlaces que un átomo puede formar sin expandir su capa de valencia? *b*) ¿Qué requisitos debe llenar la configuración electrónica de un elemento para poder expandir su capa de valencia? *c*) ¿Cuáles de los elementos siguientes pueden expandir su capa de valencia? N, O, F, P, S, Cl, Xe.
14. ¿La formación de qué orbitales híbridos se está mostrando en los esquemas incompletos siguientes? Complete el esquema y dibuje los orbitales híbridos que se forman.



15. ¿La formación de qué orbitales híbridos se está mostrando en los esquemas incompletos siguientes? Complete el esquema y dibuje los orbitales híbridos que se forman.



16. ¿Qué ángulos están asociados con los orbitales híbridos siguientes? *a*) sp; *b*) sp^2; *c*) sp^3; *d*) sp^3d; *e*) sp^3d^2. Dibuje cada uno.
17. ¿Cuáles son los factores importantes en que basamos nuestra decisión de si el enlace de una molécula se describe mejor en términos de la superposición de orbitales comunes o de la superposición donde intervienen orbitales híbridos?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

18. Los elementos del grupo 2A forman compuestos del tipo Cl — Be — Cl, que son lineales y, por lo tanto, no polares. ¿Cuál es la hibridación de los átomos centrales?
19. Los elementos del grupo 3A forman compuestos del tipo $AlCl_3$, que son planos y, por ende, no polares. ¿Cuál es la hibridación de los átomos centrales?

Geometrías molecular y electrónica

20. ¿En qué condiciones la geometría molecular (o iónica) es idéntica a la geometría electrónica alrededor del átomo central?
21. Mencione la diferencia entre geometría electrónica y geometría molecular.
22. Identifique el(los) átomo(s) central(es) de los compuestos o iones siguientes: *a)* HCO_3^-, *b)* SiO_2, *c)* SO_3, *d)* $Al(OH)_4^-$, *e)* $BeBr_2$, *f)* $(CH_3)_4Pb$.
23. Identifique el(los) átomo(s) central(es) de los compuestos o iones siguientes: *a)* SO_4^{2-}, *b)* NH_3, *c)* NH_4^+, *d)* $AlCl_3$, *e)* CH_3NH_2, *f)* $CdCl_2$.
24. Escriba una fórmula de Lewis de las especies siguientes. Indique el número de grupos de electrones y las geometrías electrónica y molecular o iónica. *a)* $CdCl_2$; *b)* $SnCl_4$; *c)* BrF_3; *d)* SbF_6^-.
25. Escriba una fórmula de Lewis de las especies siguientes. Indique el número de grupos de electrones y las geometrías electrónica y molecular o iónica. *a)* BF_3, *b)* SO_2, *c)* IO_3^-, *d)* $SiCl_4$, *e)* SeF_6.
26. *a)* ¿Cuáles serían los ángulos de enlace ideales de cada molécula o ion del ejercicio 24? *b)* ¿Cuáles son sus diferencias, si las hay, de los valores reales? ¿Por qué?
27. *a)* ¿Cuáles serían los ángulos de enlace ideales de cada molécula o ion del ejercicio 25? *b)* ¿Son estos valores mayores que, menores que o iguales a los valores reales? ¿Por qué?
28. Escriba la fórmula de Lewis e identifique la geometría electrónica y la geometría molecular de las especies poliatómicas de las ecuaciones siguientes:
a) $H^+ + H_2O \longrightarrow H_3O^+$;
b) $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$.
29. Seleccione el miembro de cada par que espera que tenga los ángulos más pequeños, si hay diferencia, y explique por qué. *a)* SF_2 y SO_2, *b)* BF_3 y BCl_3, *c)* SiF_4 y SF_4, *d)* NF_3 y OF_2.
30. Dibuje una fórmula de Lewis, dibuje la forma tridimensional y dé nombre a las geometrías electrónica y iónica de los iones poliatómicos siguientes. *a)* H_3O^+; *b)* PCl_6^-; *c)* PCl_4^-; *d)* $SbCl_4^+$.
31. Como su nombre lo indica, los interhalógenos son compuestos que tienen dos halógenos. Escriba fórmulas de Lewis y estructuras tridimensionales de las especies siguientes. Dé nombre a las geometrías electrónica y molecular de cada una de ellas. *a)* BrF_3; *b)* BrF; *c)* BrF_5.
32. ▲ *a)* Escriba una fórmula de Lewis de las moléculas siguientes: SiF_4, SF_4, XeF_4. *b)* Contraste la geometría molecular de las tres moléculas. Explique las diferencias en términos de la teoría RPECV.
33. Escriba la fórmula de Lewis para las siguientes moléculas o iones: *a)* BrF_5; *b)* IF_3; *c)* IBr_2^-; *d)* BrF_2^+.
34. Escriba la fórmula de Lewis y prediga la forma de *a)* I_3^-, *b)* $TeCl_4$, *c)* XeO_3, (d) NOBr (N es el átomo central), *e)* NO_2Cl (N es el átomo central), *f)* $SOCl_2$ (S es el átomo central).
35. Describa la forma de estos iones poliatómicos: *a)* BO_3^{3-}, *b)* AsO_4^{3-}, *c)* SO_3^{2-}, *d)* NO_3^-.
36. ¿Podría predecir si un enlace nitrógeno-oxígeno tendría la misma magnitud de la polaridad de enlace que un enlace hidrógeno-oxígeno? Explique su respuesta.
37. ¿Cuáles de las moléculas siguientes son polares? ¿Por qué? *a)* CH_4; *b)* CH_3Br; *c)* CH_2Br_2; *d)* $CHBr_3$; *e)* CBr_4.
38. ¿Cuáles de las moléculas siguientes son polares? ¿Por qué? *a)* CdI_2; *b)* BCl_3; *c)* $AsCl_3$; *d)* H_2O; *e)* SF_6.
39. ¿Cuáles de las moléculas siguientes son no polares? Justifique su respuesta. *a)* SO_3; *b)* IF; *c)* Cl_2O; *d)* NF_3; *e)* $CHCl_3$.
40. Cada una de estas moléculas tiene átomos de flúor unidos a un átomo del grupo 1A o 3A al 6A. Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno y posteriormente describa la geometría electrónica y la geometría molecular. Comente las similitudes y diferencias entre series. *a)* BF_3; *b)* CF_4; *c)* NF_3; *d)* OF_2; *e)* HF.
41. ▲ ¿En qué dos maneras importantes la presencia de pares no compartidos de electrones de valencia afectan la polaridad de una molécula? Describa dos moléculas en las que la presencia de pares no compartidos del átomo central ayuda a que las moléculas sean polares. ¿Puede pensar en una distribución de enlaces con pares no compartidos de los electrones de valencia en el átomo central que sea no polar? Describa una molécula con esta distribución.
42. Es el enlace fósforo-cloro del tricloruro de fósforo un enlace polar? ¿Es el tricloruro de fósforo una molécula polar? Explique sus razones.
43. ¿Es el enlace fósforo-cloro del pentacloruro de fósforo un enlace polar? ¿Es el pentacloruro de fósforo una molécula polar? Explique sus razones.
44. Escriba la fórmula de Lewis de los compuestos siguientes. Indique qué enlaces son polares. (Consulte la tabla 5.3.) Indique qué moléculas son polares. *a)* CS_2; *b)* AlF_3; *c)* H_2S; *d)* SnF_2.
45. Escriba la fórmula de Lewis de los compuestos siguientes. Indique qué enlaces son polares. (Consulte la tabla 5.3.) Indique qué moléculas son polares. *a)* OF_2; *b)* CH_4; *c)* H_2SO_4; *d)* SnF_4.

Teoría del enlace de valencia

46. Describa el modelo de superposición de orbitales del enlace covalente.
47. Si no hubiera considerado la hibridación, resuma brevemente el razonamiento mediante el cual podría haber predicho que la fórmula del hidrocarburo estable más sencillo fuera CH_2. ¿Esta especie satisfaría la regla del octeto?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

48. ¿Qué hibridación tiene el átomo central en las especies siguientes? *a*) NCl_3; *b*) $AlCl_3$ molecular; *c*) CF_4; *d*) SF_6; *e*) IO_4^-.

49. ¿Qué hibridación tiene el átomo central en las especies siguientes? *a*) IF_4^-; *b*) SiO_4^{4-}; *c*) AlH_4^-; *d*) NH_4^+; *e*) PCl_3; *f*) ClO_3^-.

50. *a*) Describa la hibridación del átomo central de las especies covalente siguientes. *i*) $CHCl_3$; *ii*) CH_2Cl_2; *iii*) NF_3; *iv*) PO_4^{3-}; *v*) IF_6^+; *vi*) SiF_6^{2-}. *b*) Dé la forma de cada especie.

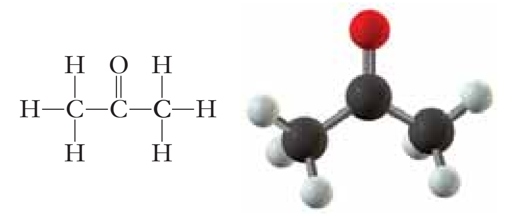
51. Describa la hibridación de los átomos subrayados en $\underline{C}_2F_6$, $\underline{C}_2F_4$ y $(H_2N)_2\underline{C}O$.

52. ▲ Elabore un dibujo de la molécula $CH_3Cl{=}CH_2$ donde muestre la superposición de orbitales. Identifique el tipo de hibridación de los orbitales atómicos de los átomos de carbono.

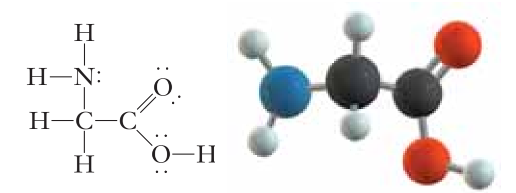
53. ▲ ¿Cuál es el máximo número de orbitales híbridos que una átomo de carbono puede formar? ¿Cuál es el número mínimo? Explique brevemente.

54. ▲ Prediga la hibridación de cada átomo de carbono de las moléculas siguientes.

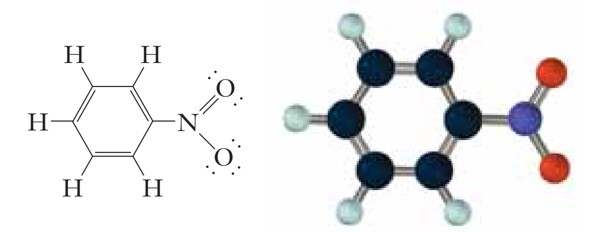
a) acetona (un solvente común)



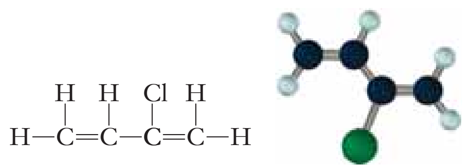
b) glicina (un aminoácido)



c) nitrobenceno[1]



d) cloropreno (utilizado para fabricar neopreno: un plástico sintético)



e) 4−penten−1−ino

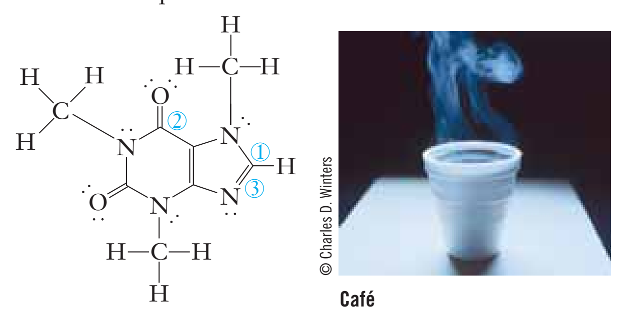
H−C=C−C−C≡C−H (con H en cada carbono de la cadena)

55. ▲ Prediga la hibridación de cada átomo numerado (①, ②, etc.) de las moléculas siguientes y prediga los ángulos de enlace aproximados para esos átomos.

a) éter dietílico: un anestésico

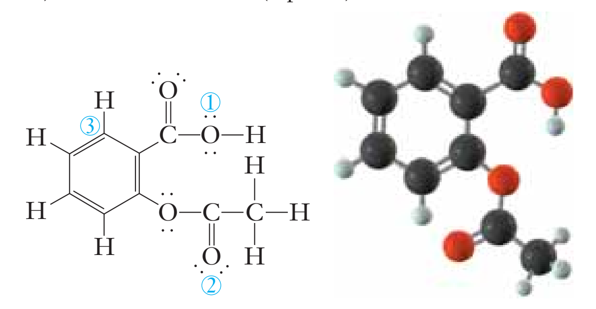
H−C−C−O−C−C−H (① en O, ② en C)

b) cafeína: un estimulante en el café y en muchos medicamentos que se venden sin receta[1]


© Charles D. Winters

Café

c) ácido acetilsalicílico (aspirina)[1]



© Charles D. Winters

Aspirina

[1] En este tipo de dibujos estructurales, cada intersección de líneas representa un átomo de C.

d) nicotina[1]

e) efedrina: un descongestionante nasal[1]

56. Elabore esquemas de superposición de los orbitales atómicos siguientes: *a*) *s* con *s*; *b*) *s* con *p* a lo largo del eje de enlace; *c*) *p* con *p* a lo largo del eje de enlace (superposición frontal); *d*) *p* con *p* perpendicular al eje de enlace (superposición lateral).

57. Elabore un esquema de la sección transversal (que pasa por los centros atómicos) tomada entre dos átomos que formaron *a*) un enlace sencillo σ, *b*) un enlace doble que se compone de un enlace σ y un enlace π y *c*) un enlace triple formado por un enlace σ y dos enlaces π.

58. ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en las moléculas siguientes?

a) $H_3C-CH=CH-CH_3$ *b*) $HClC=C=CClH$

c) $H_3C-C(=O)-O-CH_3$ *d*) $H-CH=CH-C\equiv C-H$

59. ▲ ¿Cuántos enlaces sigma y cuántos enlaces pi hay en las moléculas siguientes?

a) $H_3C-C(=O)-CH=CH_2$ *b*) H_3C-CH_2-CHO

c) $N\equiv C-CH=CHCl$ *d*) $CH_2CHCH_2OCH_2CH_3$

[1]En este tipo de dibujos estructurales, cada intersección de líneas representa un átomo de C.

60. En cada uno de los siguientes iones, tres átomos de oxígeno se encuentran unidos a un átomo central. Dibuje las estructuras de Lewis para cada uno y después describa la geometría electrónica y la geometría iónica. Comente las similitudes y diferencias entre las series. *a*) BO_3^{3-}; *b*) CO_3^{2-}; *c*) SO_3^{2-}; *d*) ClO_3^-.

61. Escriba fórmulas de Lewis del oxígeno y ozono moleculares. Suponga que todos los electrones de valencia de los átomos de oxígeno ocupan orbitales híbridos. ¿Cuál sería la hibridación de los átomos de oxígeno en cada sustancia? Elabore esquemas de las moléculas.

62. ▲ Dibuje una fórmula de Lewis y una estructura tridimensional de las siguientes moléculas policentradas. Indique la hibridación y ángulos de enlace de cada átomo de carbono. *a*) butano, C_4H_{10}; *b*) propeno, $H_2C=CHCH_3$; *c*) 1−butino $HC\equiv CCH_2CH_3$; *d*) acetaldehído, CH_3CHO.

63. ¿Cuántos enlaces σ y cuántos enlaces π hay en cada molécula del ejercicio 62?

64. *a*) Describa la hibridación del N en las especies siguientes. *i*) $:NH_3$; *ii*) NH_4^+; *iii*) $H\dot{N}=\dot{N}H$; *iv*) $:N\equiv HC$; *v*) H_2N-NH_2.
b) Describa los orbitales de cada especie, especificando la posición de todos los pares no compartidos y de los orbitales que intervinieron en la formación de enlaces múltiples.

65. Escriba la fórmula de Lewis y prediga los orbitales híbridos y la forma de estos iones y moléculas covalentes poliatómicos: *a*) $HgCl_2$; *b*) BF_3; *c*) BF_4^-; *d*) $SbCl_5$; *e*) SbF_6^-.

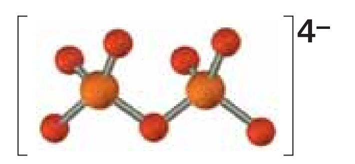
66. *a*) ¿Cuál es la hibridación de cada C de estas moléculas? *i*) $H_2C=O$; *ii*) $HC\equiv N$; *iii*) $CH_3CH_2CH_3$; *iv*) queteno, $H_2C=C=O$. *b*) Describa la forma de cada molécula.

67. ▲ Los fluoruros de xenón siguientes han sido bien caracterizados: XeF_2, XeF_4 y XeF_6. *a*) Escriba fórmulas de Lewis de estas sustancias y decida qué tipo de hibridación de los orbitales atómicos del Xe ha tenido lugar. *b*) Dibuje las posibles distribuciones atómicas del XeF_2 y discuta su selección de la geometría molecular. *c*) ¿Qué forma pronostica para el XeF_4?

68. ▲ El yodo y el flúor forman varios iones y moléculas interhalogenados. Entre estos están: el IF (se observan cantidades mínimas por medios espectroscópicos), IF_3, IF_4^-, IF_5, IF_6^- y IF_7. *a*) Escriba la fórmula de Lewis de cada especie. *b*) Identifique el tipo de hibridación que experimentan los orbitales del átomo de yodo de las primeras cuatro sustancias. *c*) Identifique la forma de la molécula o ion de las primeras cuatro fórmulas.

Ejercicios mixtos

69. En el ion pirofosfato, $P_2O_7^{4-}$, un átomo de oxígeno está unido a los dos átomos de fósforo.



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Escriba una fórmula de Lewis y dibuje la forma tridimensional del ion. Describa las geometrías electrónica y molecular respecto del átomo central de O y respecto de cada átomo de P.

70. Discuta brevemente los ángulos de enlace de la molécula de hidroxilamina en términos de la geometría ideal y de los pequeños cambios que causan las repulsiones de los pares electrónicos.

H—N̈—Ö—H (con H unido al N)

71. Repita el ejercicio 70 para el ion nitrito.

$[\ddot{O}{=}\ddot{N}{-}\ddot{O}:]^- \longleftrightarrow [:\ddot{O}{-}\ddot{N}{=}\ddot{O}]^-$

72. ▲ Los ángulos de enlace del radical libre metilo $\cdot CH_3$ son aproximadamente de 120°, en tanto que los del carbanión metilo $:CH_3^-$ son de casi 109°. ¿Qué puede inferir con base en estos hechos sobre la fuerza de repulsión que ejerce un electrón desapareado no compartido en comparación con la que ejerce el par de electrones no compartido?

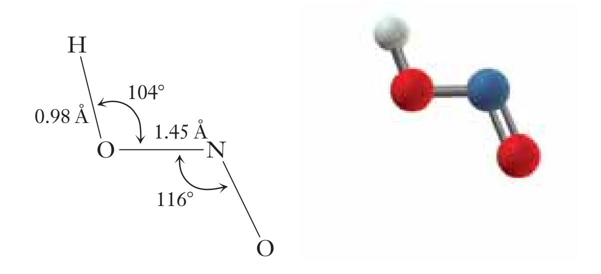
73. ▲ Pueden escribirse dos estructuras de Lewis de la molécula cuadrada plana $PtCl_2Br_2$.

Br, Br / Pt / Cl, Cl   y   Br, Cl / Pt / Cl, Br

Demuestre cómo una diferencia de los momentos dipolares permite distinguir entre estas dos estructuras posibles.

74. *a*) Describa la hibridación del N en el NO_2^+ y el NO_2^-. *b*) Prediga el ángulo de enlace en cada caso.

75. ▲ A continuación se muestran la estructura y el modelo de barras y esferas de la molécula del ácido nitroso, HNO_2. Dibuje la fórmula de Lewis. ¿Cuál es la hibridación de los átomos de O y N intermedios?



76. Describa el cambio de hibridación que ocurre en el átomo central del reactivo de la izquierda de las reacciones siguientes.
a) $PF_5 + F^- \longrightarrow PF_6^-$
b) $2CO + O_2 \longrightarrow 2CO_2$
c) $AlI_3 + I^- \longrightarrow AlI_4^-$
d) ¿Qué cambio de hibridación tiene lugar en la reacción siguiente?
$:NH_3 + BF_3 \longrightarrow H_3N{:}BF_3$

77. ▲ Prediga la geometría para las siguientes especies: *a*) NNO; *b*) ONCl; *c*) NH_4^+; *d*) O_3.

78. ¿Qué hibridaciones se predicen para el átomo central de las moléculas de fórmula AB_2U_2 y AB_3U? ¿Qué ángulos de enlace se predicen para estas moléculas? Los ángulos de enlace observados de sustancias representativas son:

H_2O	104.5°	NH_3	106.7°
H_2S	92.2°	PH_3	93.7°
H_2Se	91.0°	AsH_3	91.8°
H_2Te	89.5°	SbH_3	91.3°

¿Cuál sería el ángulo de enlace que se pronosticaría si no hubiera hibridación? ¿A qué conclusión llegaría en cuanto a la importancia de la hibridación en moléculas de compuestos que comprenden elementos con número atómico alto?

Ejercicios conceptuales

79. Dibuje y explique las diferencias de la forma tridimensional de $CH_3CH_2CH_3$ y CH_3COCH_3.

80. Complete la tabla siguiente.

Molécula o ion	Geometría electrónica	Geometría molecular	Hibridación del átomo de azufre
SO_2			
SCl_2			
SO_3			
SO_3^{2-}			
SF_4			
SO_4^{2-}			
SF_5^+			
SF_6			

81. Compare la forma de los pares de moléculas siguientes: *a*) H_2CO y CH_4; *b*) $PbCl_4$ y PbO_2; *c*) CH_4 y $PbCl_4$.

82. *a*) ¿Por qué el trifluorometano (HCF_3) es polar y el tetrafluorometano (CF_4) no polar? *b*) Dé un ejemplo de una molécula triatómica lineal que sea polar. *c*) ¿Qué se puede decir de la distribución de los electrones de valencia en la molécula polar?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

83. Complete la siguiente tabla sin considerar los orbitales hibridados:

Orbitales atómicos hibridados	Orbitales *p* no hibridados	Hibridación	Geometría electrónica
uno *s*, tres *p*	–	sp^3	tetraédrica
uno *s*, dos *p*		sp^2	
	2 *p*		lineal
uno *s*, tres *p*, uno *d*	–		
		sp^3d^2	octaédrica

84. *a*) ¿Cuáles son las cinco geometrías electrónicas diferentes? *b*) ¿Cuántas geometrías moleculares se describen en este capítulo? *c*) ¿Qué geometría molecular se puede predecir con un ion o una molécula que presente la siguiente configuración?

2 átomos enlazados, 1 par no compartido
3 átomos enlazados, 1 par no compartido
2 átomos enlazados, 2 pares no compartidos
4 átomos enlazados, 1 par no compartido
3 átomos enlazados, 2 pares no compartidos
2 átomos enlazados, 3 pares no compartidos
5 átomos enlazados, 1 par no compartido
4 átomos enlazados, 2 pares no compartidos

85. ¿Qué ventajas tiene el modelo RPECV del enlace químico comparado con las fórmulas de Lewis?

86. ¿Qué evidencias presentaría para demostrar que dos átomos de carbono unidos por un enlace sigma sencillo pueden girar en torno de un eje que coincide con el enlace, pero que dos átomos de carbono enlazados por un enlace doble no pueden girar alrededor de un eje a lo largo del enlace doble?

Construyendo su conocimiento

87. Dibuje tres representaciones tridimensionales de las moléculas siguientes e indique la dirección de cualquier dipolo de cada molécula: *a*) CH_4, *b*) CH_3Cl, *c*) CH_2Cl_2, *d*) $CHCl_3$, *e*) CCl_4.

88. El carbono forma dos óxidos comunes, CO y CO_2. También forma un tercer óxido (muy raro): el subóxido, C_3O_2, que es lineal. Escriba la fórmula de Lewis del C_3O_2. ¿Cuántos grupos de electrones hay en cada uno de los tres átomos de carbono?

89. Dibuje la fórmula de Lewis del ion amonio. Describa su formación a partir de amoniaco más H^+. ¿Cambia la hibridación de los orbitales del nitrógeno durante la formación del ion amonio? ¿Cambian los ángulos de enlace?

90. La siguiente es una fórmula de Lewis incompleta para una molécula. Todos los átomos de esta fórmula ocupan la posición correcta, pero faltan algunos electrones de valencia. Complete esta fórmula de Lewis e incluya los pares no compartidos.

```
    Cl  H   Br
    |   |   |
H—C   C—C   O
```

91. La siguiente es una fórmula de Lewis incompleta para una molécula. Todos los átomos de esta fórmula ocupan la posición correcta, pero faltan algunos electrones de valencia. Complete esta fórmula de Lewis e incluya los pares no compartidos.

```
H—O  H
   |
O  C  C  C  C  N—H
                  |
      H  Br H  H
```

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

92. Abra **http://www.winter.group.shef.ac.uk/chemistry/orbitron/** o un sitio que describa orbitales atómicos. *a*) Teclee 2*p*. ¿Por qué se dice que es erróneo dibujar orbitales *p* en "forma de ocho" como se encuentra en casi todos los libros de texto? *b*) ¿Cuál es la diferencia entre los orbitales 2*p* y 3*p*? *c*) Teclee 4*f*. Dibuje uno de los orbitales 4*f* que tenga ocho lóbulos que se distingan con facilidad. *d*) Teclee 5*g*. ¿Cuántos lóbulos tiene el orbital $5g_{zy^3}$?

93. Utilice un *Manual de química y física* o una página web adecuada y busque momentos dipolares. ¿Qué nos indican los momentos dipolares del SnI_4 y $TiCl_4$ sobre la forma de estos compuestos?

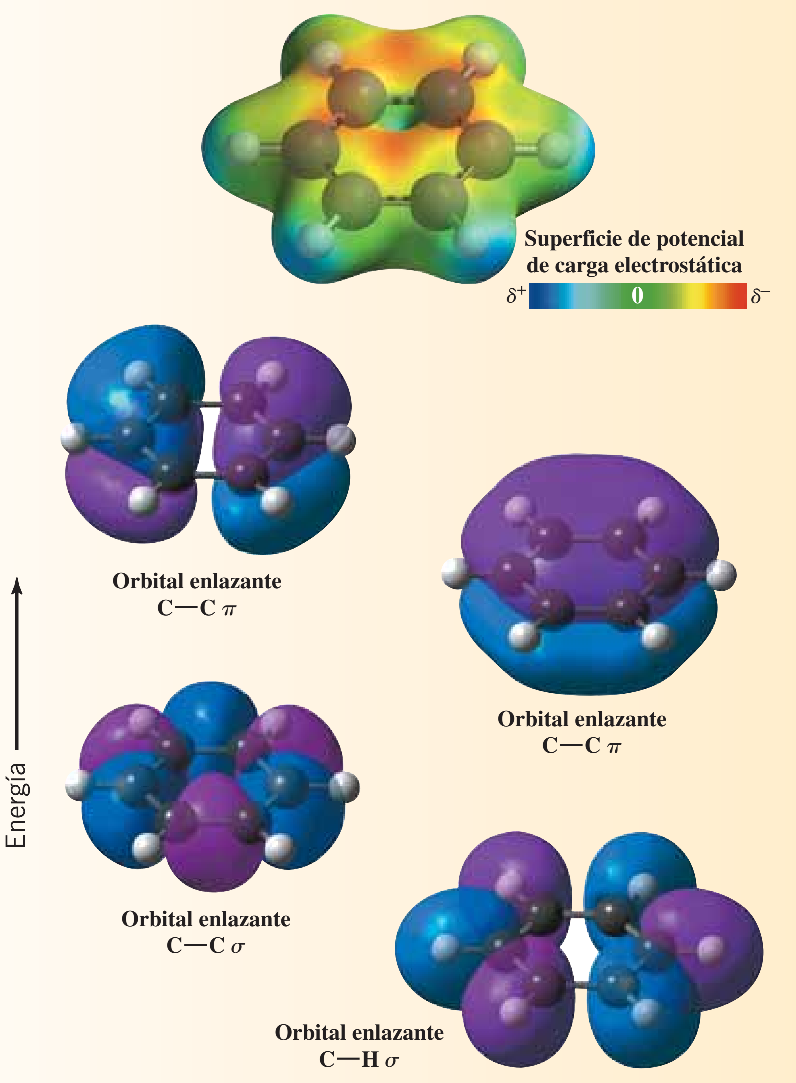
94. Prediga si el momento dipolar de las moléculas siguientes es cero, casi cero o mucho mayor que cero. A continuación busque en un *Manual de química y física* los valores correctos de sus momentos dipolares. Compare su predicción con los valores que encontró en el manual o sitio web adecuado. *a*) acetileno, *b*) triclorometano (cloroformo), *c*) dibromometano, *d*) metanol (CH_3OH) y *e*) etanol (CH_3CH_2OH).

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Orbitales moleculares en el enlace químico

9



En la parte baja de la figura se muestran algunos orbitales moleculares del benceno (C_6H_6) que contribuyen a las diversas interacciones enlazantes σ y π C — H y C — C. En colores morado y azul se representan las diferentes fases (+ o −) para las funciones de onda que definen a los orbitales. En la imagen superior se presenta un modelo de barras y esferas del benceno superpuesto a una superficie de potencial de carga electrostática que muestra las cargas relativas. Estas imágenes se generaron mediante un programa de computadora (Gaussian 09) con el que se puede calcular la estructura electrónica de las moléculas y trazar gráficas de los orbitales moleculares.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir los conceptos básicos de la teoría de los orbitales moleculares
- Relacionar la forma y la superposición de orbitales atómicos con la forma y energía de los orbitales moleculares resultantes
- Distinguir la diferencia entre orbitales enlazante, antienlazante y no enlazante
- Aplicar el principio de Aufbau para determinar la descripción orbital molecular de moléculas y iones diatómicos homonucleares
- Aplicar el principio de Aufbau para determinar la descripción orbital molecular de moléculas y iones diatómicos heteronucleares en pequeños valores Δ(EN)
- Encontrar el orden de enlace en las moléculas y iones diatómicos
- Relacionar el orden de enlace a la estabilidad de enlace
- Emplear el concepto de OM de deslocalización de moléculas para las cuales la teoría del enlace de valencia postularía resonancia

Hasta el momento se ha descrito el enlace y la geometría molecular en términos de la teoría del enlace de valencia (EV). En ésta postulamos que los enlaces son el resultado del compartimento de electrones en orbitales superpuestos de diferentes átomos; además, describimos que los electrones que ocupan los orbitales superpuestos de átomos diferentes se localizan en los enlaces de los dos átomos involucrados. Utilizamos la hibridación para poder explicar la geometría de una molécula. Sin embargo, en la teoría del enlace de valencia consideramos que cada orbital pertenece a un átomo individual.

En la **teoría de los orbitales moleculares** (OM), postulamos que

> la combinación de orbitales atómicos en átomos diferentes forma **orbitales moleculares**, de modo tal que los electrones que los ocupan pertenecen a la molécula como un todo.

Las teorías del enlace de valencia y de los orbitales moleculares son descripciones alternativas del enlace químico; tienen fortalezas y debilidades, de manera que se complementan. La teoría del enlace de valencia es atractiva de manera descriptiva y conduce por sí misma a una mejor visualización; la teoría de los orbitales moleculares proporciona una mejor descripción de la distribución de las nubes de electrones, de las energías de enlace y de las propiedades magnéticas, pero sus resultados no son fáciles de visualizar.

▶ En ciertas moléculas poliatómicas, un orbital molecular puede extenderse sólo sobre una pequeña fracción de la molécula.

▶ Los iones poliatómicos como el CO_3^{2-}, SO_4^{2-} y NH_4^+ pueden describirse mediante el enfoque del orbital molecular.

▶ Las especies con todos los electrones apareados son diamagnéticas; las especies que tienen electrones desapareados son paramagnéticas (consulte la sección 4.20).

La descripción del enlace de valencia de los enlaces de la molécula de O_2 involucra un doble enlace.

$$\ddot{\underset{..}{O}}::\ddot{\underset{..}{O}}$$

En ésta no hay electrones desapareados, por lo que predice que el O_2 es diamagnético; sin embargo, los experimentos demuestran que el O_2 es paramagnético y, en consecuencia, tiene electrones desapareados. Por lo tanto, la descripción del enlace valencia es incongruente con los hechos experimentales y no puede aceptarse como descripción del enlace en el O_2. Mediante la teoría de los orbitales moleculares se explica el hecho de que el O_2 tiene dos electrones desapareados. La capacidad de la teoría de los OM para explicar el paramagnetismo del O_2 le otorga credibilidad como una mejor teoría del enlace químico, por lo que desarrollaremos algunas de las ideas de la teoría de los OM y las aplicaremos a algunas moléculas y iones poliatómicos.

9.1 Orbitales moleculares

En el capítulo 4 se vio que cada solución de la ecuación de Schrödinger, llamada función de onda, representa a un orbital atómico. En la teoría del enlace de valencia (consulte el capítulo 5), la representación matemática de los orbitales híbridos puede generarse por combinación de las funciones de onda que describen dos o más orbitales atómicos (OA) de un *solo* átomo. En forma semejante, la combinación de las funciones de onda que describen orbitales atómicos de átomos *separados* genera descripciones matemáticas de orbitales moleculares.

Un orbital sólo tiene significado físico cuando elevamos al cuadrado su función de onda para describir la densidad electrónica; por lo tanto, no es importante el signo total de la función de

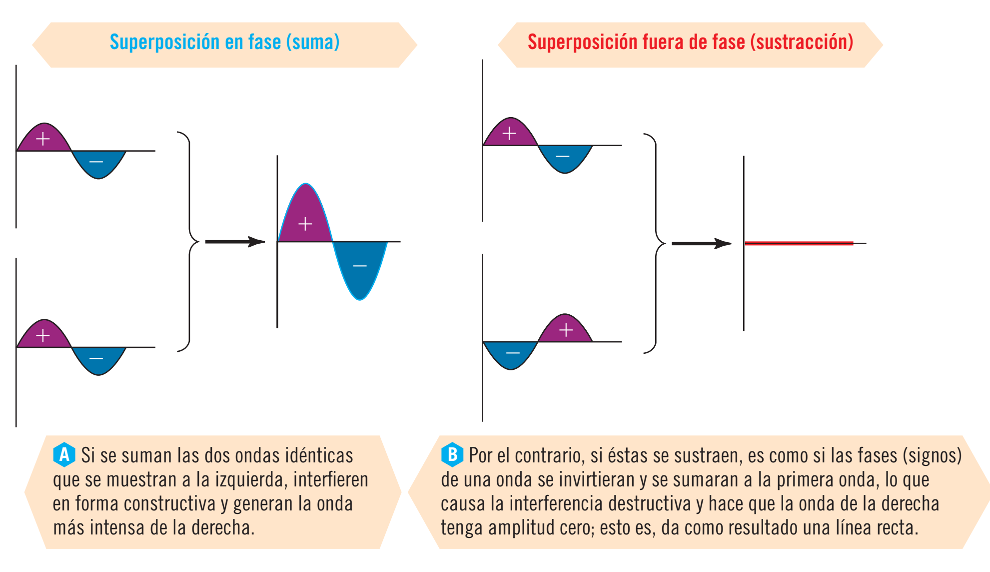


Figura 9.1 Ilustración de las interferencias constructiva y destructiva de las ondas.

El oxígeno líquido es atraído a los polos de un poderoso imán, indicando que es paramagnético. Un primer triunfo de la teoría de los orbitales moleculares fue que con ella se pudo explicar el paramagnetismo del oxígeno: O_2. Según las primeras teorías, se esperaba que el O_2 fuera diamagnético, esto es, que sólo tuviera electrones apareados.

onda que describe *un* orbital atómico. No obstante, cuando *combinamos* dos orbitales, el signo de las funciones de onda sí resulta muy importante. Cuando se combinan ondas pueden interactuar ya sea en forma constructiva o destructiva (figura 9.1). De igual manera, cuando dos orbitales atómicos se superponen pueden estar en fase o fuera de fase. Cuando se superponen en fase, tiene lugar una interacción constructiva en la región entre los dos núcleos y se produce un **orbital molecular enlazante**. La energía del orbital enlazante siempre es menor (más estable) que la energía de los orbitales que se combinan. Cuando los orbitales se superponen fuera de fase, la interacción destructiva reduce la probabilidad de encontrar electrones en la región entre los núcleos y se genera un **orbital molecular antienlazante**. Éste tiene mayor energía (menos estable) que los orbitales atómicos originales y conduce a una repulsión entre los dos átomos. La superposición de dos orbitales atómicos siempre genera dos OM: uno enlazante y uno antienlazante.

La densidad electrónica en un orbital enlazante es alta *entre* los dos átomos, lo cual estabiliza el arreglo por atracción de ambos núcleos. Los electrones son *más* estables (tienen menor energía) en los orbitales moleculares enlazantes que en los átomos individuales. En contraste, el orbital antienlazante tiene un nodo (una región de cero densidad electrónica) entre los núcleos; esto provoca que los núcleos se repelan con más fuerza y hace que el arreglo sea menos estable. Colocar electrones en los orbitales antienlazantes requiere un aumento en su energía, lo que los hace *menos* estables que en los átomos individuales.

En resumen, los electrones que ocupan orbitales *enlazantes* tienden a *estabilizar* a la molécula o ion; los electrones que ocupan orbitales *antienlazantes* tienden a *desestabilizar* la molécula o ion. El número relativo de electrones en orbitales enlazantes en función del número que ocupan los orbitales antienlazantes determina la *estabilidad general* de la molécula o ion.

Podemos ejemplificar este principio básico considerando la combinación de orbitales atómicos 1*s* de *dos átomos distintos* (figura 9.2); cuando estos orbitales son ocupados por electrones, las formas de los orbitales son gráficas de densidad electrónica. En estas gráficas se muestran las regiones de las moléculas donde la probabilidad de encontrar electrones es más alta.

En el orbital enlazante, los dos orbitales 1*s* se refuerzan entre sí en la región entre los dos núcleos por superposición en fase (constructiva) de sus ondas electrónicas. En el orbital antienlazante, se cancelan mutuamente en esta región por superposición fuera de fase (destructiva) de sus ondas electrónicas. Designamos a ambos orbitales moleculares como **orbitales moleculares sigma σ** (lo cual indica que tienen simetría cilíndrica alrededor del eje internuclear). Indicamos con subíndices los orbitales atómicos que se combinaron. El asterisco (*) denota a un orbital antienlazante; así, dos orbitales 1*s* producen un orbital enlazante σ_{1s} (léase "sigma 1*s*") y un orbital antienlazante σ^{*}_{1s} (léase "sigma asterisco 1*s*"). En el lado derecho de la figura 9.2 se muestran los niveles de energía relativos de estos orbitales; todos los orbitales antienlazantes

▶ La forma de dar nombre a los ejes es arbitraria. Aquí designamos al eje internuclear como la dirección *x*.

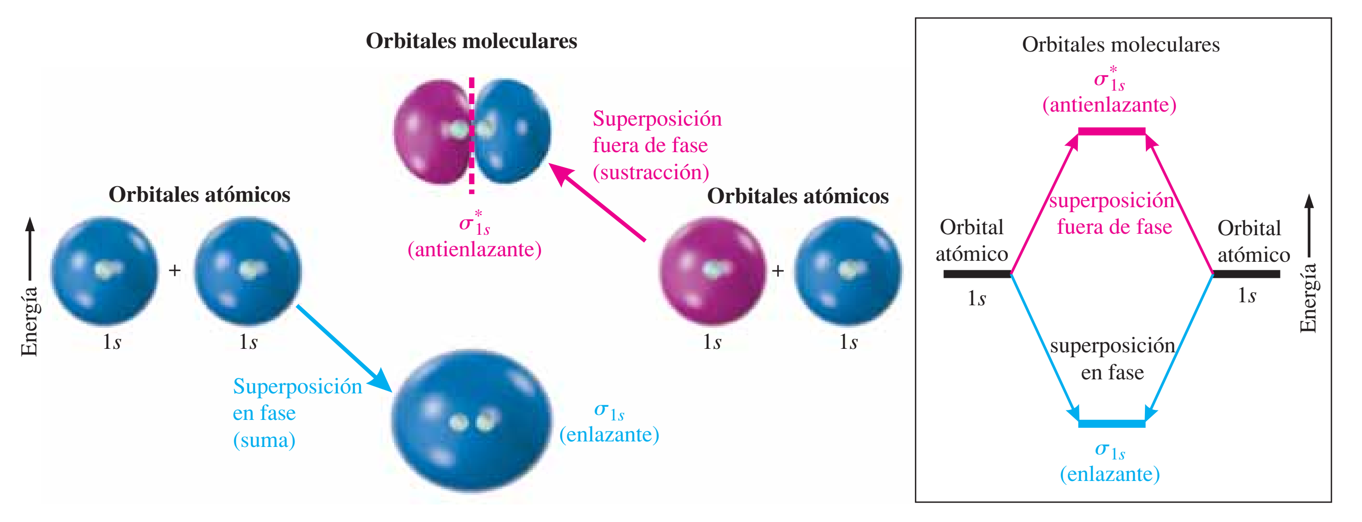


Figura 9.2 Diagrama de orbitales moleculares de la combinación de orbitales atómicos 1*s* (OA) de dos átomos idénticos para formar dos nuevos orbitales moleculares (OM). Uno es un orbital *enlazante*, σ_{1s}, que resulta de la superposición constructiva (en fase) de las funciones de onda de los orbitales 1*s* que tienen los mismos signos matemáticos (ambos + o ambos −, representados por el mismo color). El otro es un orbital *antienlazante*, σ^*_{1s}, de mayor energía que resulta de la superposición destructiva (fuera de fase) de las funciones de onda de los orbitales 1*s* con signos opuestos (representados por colores diferentes de orbitales), lo cual trae como resultado una fuerza de repulsión entre los átomos. En todos los OM tipo σ, la densidad electrónica es simétrica alrededor de una línea imaginaria que conecta a los dos núcleos. El plano nodal entre los átomos en el σ^*_{1s}, se indica por una línea roja punteada.

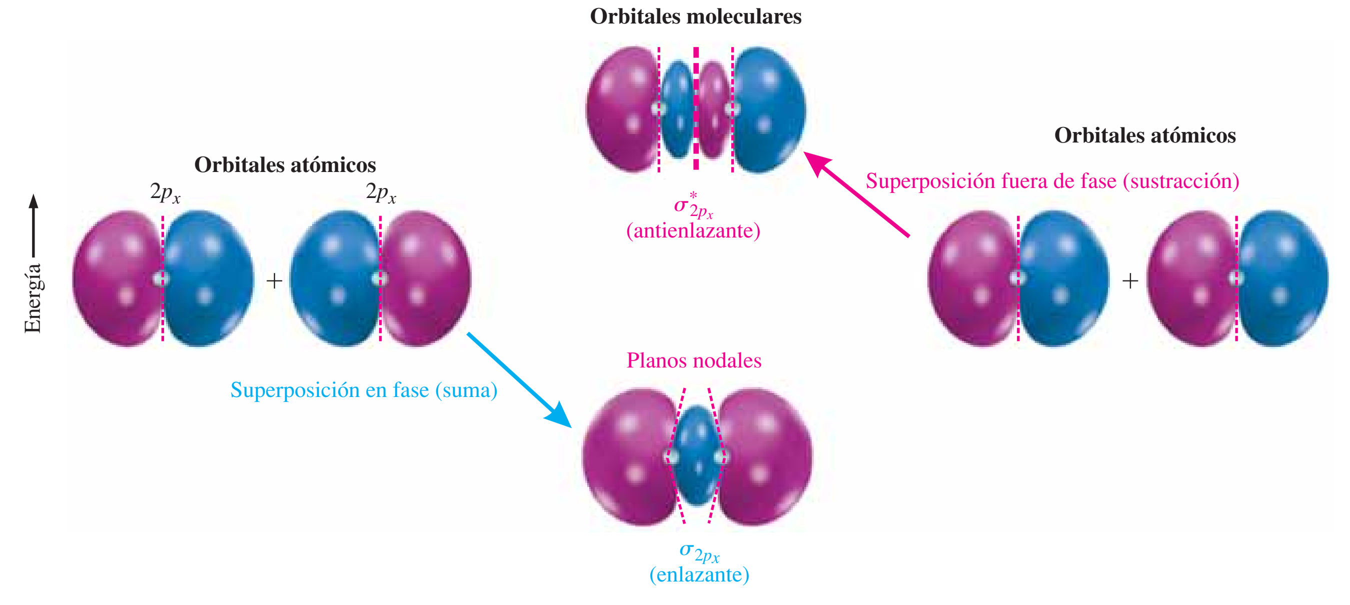


Figura 9.3 Formación de orbitales moleculares σ_{2p_x} y $\sigma^*_{2p_x}$ por superposición de orbitales atómicos $2p_x$ en dos átomos.

sigma tienen planos nodales que bisecan al eje internuclear. Un **nodo**, o **plano nodal**, es una región en la cual la probabilidad de encontrar electrones es cero.

En todos los orbitales *p* de dos átomos diferentes, los orbitales correspondientes p_x pueden superponerse de manera *frontal*. Esta superposición frontal de orbitales $2p_x$ de dos átomos genera orbitales σ_p y σ^*_p, como se muestra en la figura 9.3.

Si se superponen los orbitales *p* restantes (p_y con p_y y p_z con p_z), estos deben hacerlo en forma lateral para formar **orbitales moleculares pi** (π). Dependiendo de si todos los orbitales *p* se superponen, puede haber hasta dos orbitales π_p y dos π^*_p. En la figura 9.4 se ejemplifica la su-

▶ Esto implicaría girar 90° las figuras 9.2, 9.3 y 9.4, de tal manera que el eje internuclear sea perpendicular al plano de las páginas.

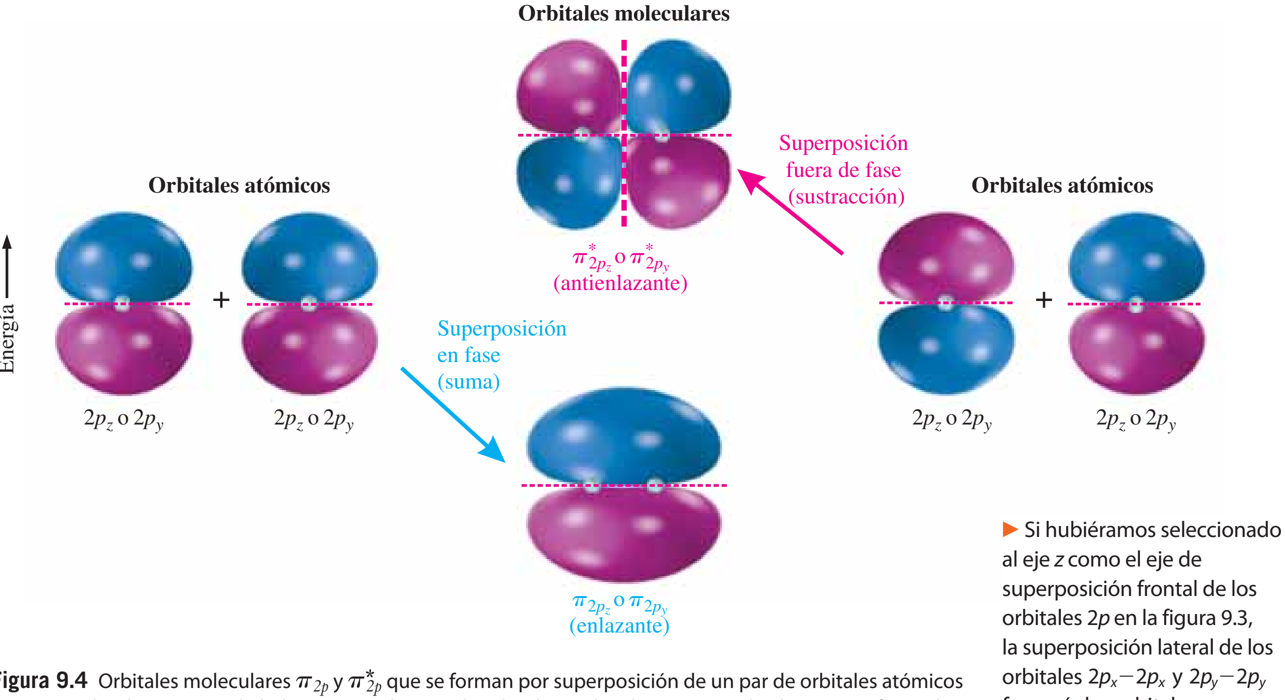


Figura 9.4 Orbitales moleculares π_{2p} y π^*_{2p} que se forman por superposición de un par de orbitales atómicos $2p$ (p. ej., orbitales $2p_y$). Puede haber un par idéntico de orbitales moleculares perpendicular a estos, formado por otro par de orbitales *p* de los dos mismos átomos (en este caso, orbitales $2p_z$).

▶ Si hubiéramos seleccionado al eje *z* como el eje de superposición frontal de los orbitales $2p$ en la figura 9.3, la superposición lateral de los orbitales $2p_x-2p_x$ y $2p_y-2p_y$ formaría los orbitales moleculares tipo π.

perposición de dos orbitales *p* correspondientes de dos átomos para formar orbitales moleculares π_p y π^*_p. Hay un plano nodal a lo largo del eje internuclear para todos los orbitales moleculares pi. Si se observa un orbital molecular sigma a lo largo del eje internuclear, parece ser simétrico alrededor del eje igual que un orbital atómico *s* puro. Una vista transversal de un orbital molecular pi tendría parecido a un orbital atómico *p* puro, con un nodo a lo largo del eje internuclear.

El número de orbitales moleculares que se forma es igual al número de orbitales atómicos que se combinan. Cuando dos orbitales atómicos se combinan, uno de los OM resultantes es de *menor* energía que los orbitales atómicos originales; éste es un orbital *enlazante*. El otro OM es de *mayor* energía que los orbitales atómicos originales; éste es un orbital a*ntienlazante*.

9.2 Diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares

Los diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares (diagramas OM para abreviar) muestran los OM que resultan de la combinación de los orbitales atómicos de valencia de todos los átomos de la molécula, ordenados en orden creciente de energía. En la figura 9.5 se muestran diagramas de niveles de energía de los orbitales moleculares para moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del primero y segundo periodos. Cada diagrama es una extensión del diagrama de la derecha de la figura 9.2, al que se le agregaron los orbitales moleculares que se forman a partir de los orbitales atómicos $2s$ y $2p$.

▶ "Homonuclear" significa que sólo se compone de átomos del mismo elemento; "diatómica" significa que consta de dos átomos.

Para la especie diatómica que se muestra en la figura 9.5a, los dos orbitales π_{2p} son de menor energía que el orbital σ_{2p}; sin embargo, los cálculos de los orbitales moleculares indican que, en las moléculas de O_2, F_2 y las moléculas hipotéticas de Ne_2, el orbital σ_{2p} es de menor energía que los orbitales π_{2p} (véase la figura 9.5b).

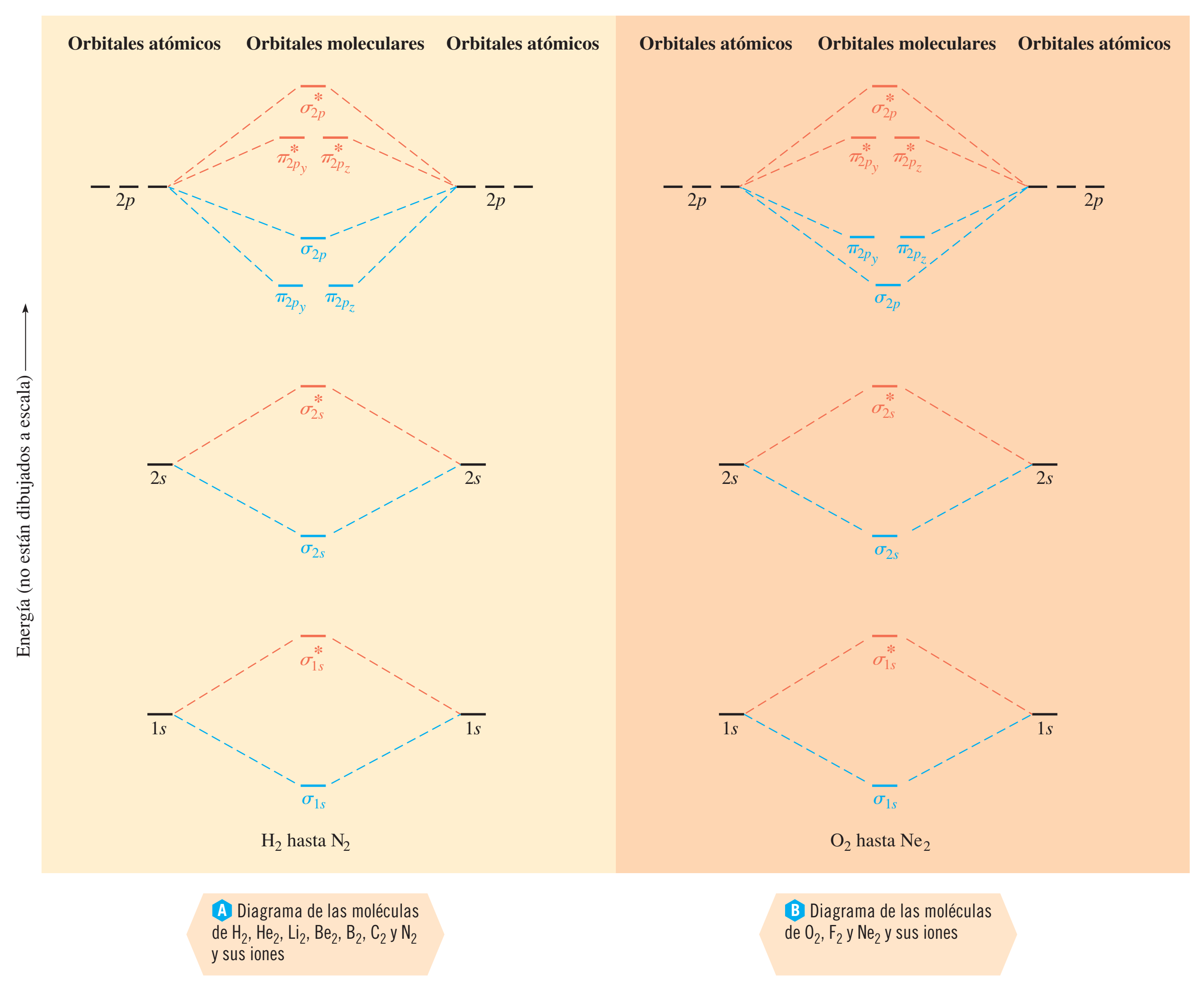
▶ Los datos espectroscópicos dan sustento a este orden.

Para describir el enlace en términos de OM, se utilizan diagramas de este tipo. Los electrones ocupan los OM según las mismas reglas de los orbitales atómicos y siguen el principio de Aufbau, el principio de exclusión de Pauli y la regla de Hund (consulte la sección 4.18). Para obtener la descripción orbital molecular del enlace de una molécula o ion, siga los pasos siguientes:

1. Seleccione (o dibuje) el diagrama de niveles de energía de los orbitales moleculares adecuado.
2. Determine el número *total* de electrones de la molécula; advierta que al aplicar la teoría de los OM debemos tomar en cuenta a *todos* los electrones. Esto incluye a los electrones de las capas internas y a los electrones de valencia.
3. Distribuya los electrones colocando cada uno en el nivel de energía más bajo disponible (principio de Aufbau).
   a. Un máximo de *dos* electrones puede ocupar cualquier orbital molecular dado, y sólo si tienen espín opuesto (principio de exclusión de Pauli).
   b. Los electrones deben ocupar todos los orbitales de igual energía antes de aparearse. Estos electrones desapareados deben tener espines paralelos (regla de Hund).

► Recuerde que el paramagnetismo es un indicio de la presencia de electrones desapareados.

En átomos aislados, el arreglo resultante de electrones en los orbitales atómicos se representa como la configuración electrónica del átomo (p. ej., $1s^2\ 2s^2$). El arreglo de electrones en los orbitales moleculares puede representarse de la misma manera que en el caso de la configuración electrónica de una molécula o ion (p. ej., $\sigma_{1s}{}^2\ \sigma^{*}_{1s}{}^2\ \sigma_{2s}{}^2\ \sigma^{*}_{2s}{}^2$).



A Diagrama de las moléculas de H_2, He_2, Li_2, Be_2, B_2, C_2 y N_2 y sus iones

B Diagrama de las moléculas de O_2, F_2 y Ne_2 y sus iones

Figura 9.5 Diagramas de niveles de energía de moléculas y iones diatómicos homonucleares del primero y segundo periodos (no están dibujados a escala). Las líneas continuas representan a la energía relativa de los orbitales moleculares y atómicos indicados.

9.3 Orden de enlace y estabilidad de enlace

Una vez que llenamos con el número adecuado de electrones el diagrama de niveles de energía de una molécula, necesitamos juzgar cuán estable es ésta. El criterio para utilizar es el **orden de enlace**:

$$\text{orden de enlace} = \frac{(\text{número de electrones enlazantes}) - (\text{número de electrones antienlazantes})}{2}$$

▶ Los electrones que ocupan orbitales enlazantes suelen recibir el nombre de **electrones enlazantes**, y los electrones que ocupan orbitales antienlazantes se llaman **electrones antienlazantes**.

Por lo general, el orden de enlace corresponde al número de enlaces que se describen en la teoría del enlace de valencia. Existen órdenes de enlace fraccionarios en especies que tienen un número impar de electrones, como es el caso de la molécula de óxido de nitrógeno, NO (15 electrones) y del ion superóxido, O_2^- (17 electrones).

Un orden de enlace *igual a cero* significa que la molécula tiene igual número de electrones en OM enlazantes (más estable que en los átomos separados) y en los OM antienlazantes (menos estable que en los átomos separados). Tal molécula no sería más estable que los átomos separados; por lo tanto, no existiría. Un orden de enlace *mayor que cero* significa que hay más electrones en los OM enlazantes (estabilización) que en los OM antienlazantes (desestabilización). Esta molécula sería más estable que sus átomos separados y podemos predecir que su existencia es posible; no obstante, dicha molécula sería muy reactiva.

Conforme aumenta el orden de enlace de una molécula diatómica o ion, predecimos que se acrecienta su estabilidad. De igual manera, para un enlace entre dos átomos dados, cuanto mayor es el orden de enlace, tanto más corta es su longitud de enlace y mayor es su energía de enlace.

La **energía de enlace** es la cantidad de energía que se necesita para romper una mol de enlaces (consulte la sección 15.9); por consiguiente, la energía de enlace es una medida de la fuerza de enlace.

Sugerencia para resolver problemas Manejo de la teoría de los OM

La teoría de los OM es el mejor modelo para predecir el orden de enlace, la estabilidad de enlace o las propiedades magnéticas de una molécula o ion. El procedimiento es:

1. Seleccione (o dibuje) el diagrama OM de nivel de energía adecuado.
2. Cuente el número total de electrones de la molécula o ion.
3. A medida que coloque cada electrón en el orbital disponible que tenga la menor energía, debe cumplir con el principio de exclusión de Pauli y con la regla de Hund.
4. Calcule el orden de enlace $= \left(\frac{e\ enlazantes\ -\ e\ antienlazantes}{2}\right)$.
5. Utilice el orden de enlace para evaluar la estabilidad.
6. Investigue si hay electrones desapareados para determinar si la especie es **paramagnética**.

9.4 Moléculas diatómicas homonucleares

La configuración electrónica de las moléculas diatómicas homonucleares del primero y segundo periodos se muestra en la tabla 9.1, junto con su orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace. Puede deducir estas configuraciones electrónicas colocando el número de electrones necesario en el diagrama adecuado de la figura 9.5. Este procedimiento se ejemplifica con los casos siguientes.

▶ Esto es como el proceso de Aufbau que utilizamos en el capítulo 4 para escribir la configuración electrónica de átomos aislados. Ahí colocamos electrones en los orbitales atómicos de átomos aislados y aquí los colocamos en los orbitales moleculares de una colección de átomos.

Molécula de hidrógeno, H_2

La superposición de los orbitales 1*s* de dos átomos de hidrógeno genera a los orbitales moleculares σ_{1s} y σ^*_{1s}. Los dos electrones de la molécula ocupan el orbital σ_{1s} de menor energía (figura 9.6a).

▶ Orden de enlace del $H_2 = \frac{2-0}{2} = 1$

Como los dos electrones de una molécula de H_2 están en un orbital enlazante, el orden de enlace es de uno, por lo que concluimos que la molécula H_2 sería estable, y sabemos que lo es. La energía asociada con dos electrones de la molécula de H_2 es más baja que la asociada con los mismos dos electrones en orbitales atómicos 1*s* separados. Cuanto más baja sea la energía de un sistema, tanto más estable será.

Molécula (hipotética) de helio, He_2

El diagrama de niveles de energía para la molécula de He_2 es semejante al del H_2, salvo que tiene dos electrones más, los cuales ocupan el orbital antienlazante σ^*_{1s} (véanse las figuras 9.5a y 9.6b y consulte la tabla 9.1), lo cual le da al He_2 un orden de enlace de cero. Esto es, los dos electrones en el orbital enlazante de la molécula de He_2 harían que la molécula fuera *más estable* que los átomos separados. Sin embargo, los dos electrones que están en el orbital antienlazante harían que la molécula fuera *menos estable* que los átomos separados. Estos efectos se anulan, por lo que la molécula sería menos estable que los átomos separados. El orden de enlace es de cero y la molécula no existiría; en efecto, no se conoce la molécula de He_2.

▶ Orden de enlace de $He_2 = \frac{2-2}{2} = 0$

Molécula de boro, B_2

La configuración electrónica del boro es $1s^2\ 2s^2\ 2p^1$. Aquí los electrones *p* participan en el enlace. En la figura 9.5a y en la tabla 9.1 se muestra que los orbitales moleculares π_{p_y} y π_{p_z} son de menor energía que los σ_{2p} de la molécula de B_2. Por lo tanto, la configuración electrónica es

▶ Orden de enlace de $B_2 = \frac{6-4}{2} = 1$

$$\sigma_{1s}^{\ 2} \quad \sigma_{1s}^{*\,2} \quad \sigma_{2s}^{\ 2} \quad \sigma_{2s}^{*\,2} \quad \pi_{2p_y}^{\ 1} \quad \pi_{2p_z}^{\ 1}$$

Los electrones desapareados concuerdan con el paramagnetismo que se observa en la molécula de B_2. Aquí se muestra la aplicación de la regla de Hund en la teoría de los orbitales moleculares.

Tabla 9.1 Orbitales moleculares de las moléculas diatómicas[a] del primero y segundo periodos

Aumento de energía (no está a escala) ↑

	H_2	He_2[c]	Li_2[b]	Be_2[c]	B_2[b]	C_2[b]	N_2
σ^*_{2p}	—	—	—	—	—	—	—
$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$	— —	— —	— —	— —	— —	— —	— —
σ_{2p}	—	—	—	—	—	—	↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	— —	— —	— —	— —	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ^*_{2s}	—	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	—	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{1s}	—	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓
¿Paramagnética?	no	no	no	no	sí	no	no
Orden de enlace	1	0	1	0	1	2	3
Longitud de enlace observada (Å)	0.74	—	2.67	—	1.59	1.31	1.09
Energía de enlace observada (kJ/mol)	436	—	110	9	≈ 270	602	945

	O_2	F_2	Ne_2[c]
σ^*_{2p}	—	—	↑↓
$\pi^*_{2p_y}, \pi^*_{2p_z}$	↑ ↑	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
π_{2p_y}, π_{2p_z}	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓	↑↓ ↑↓
σ_{2p}	↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{2s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ^*_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓
σ_{1s}	↑↓	↑↓	↑↓
¿Paramagnética?	sí	no	no
Orden de enlace	2	1	0
Longitud de enlace observada (Å)	1.21	1.43	—
Energía de enlace observada (kJ/mol)	498	155	—

[a]Distribución de los electrones en orbitales moleculares, orden de enlace, longitud de enlace y energía de enlace de las moléculas diatómicas homonucleares de los elementos del primero y segundo periodos. Advierta que la energía de enlace de las moléculas de N_2 es más grande que todas las demás; su orden de enlace es de tres. Le siguen en magnitud las energías de enlace de las especies C_2 y O_2, con orden de enlace de dos.

[b]Sólo existe en fase de vapor a temperatura elevada.

[c]Se desconoce esta especie.

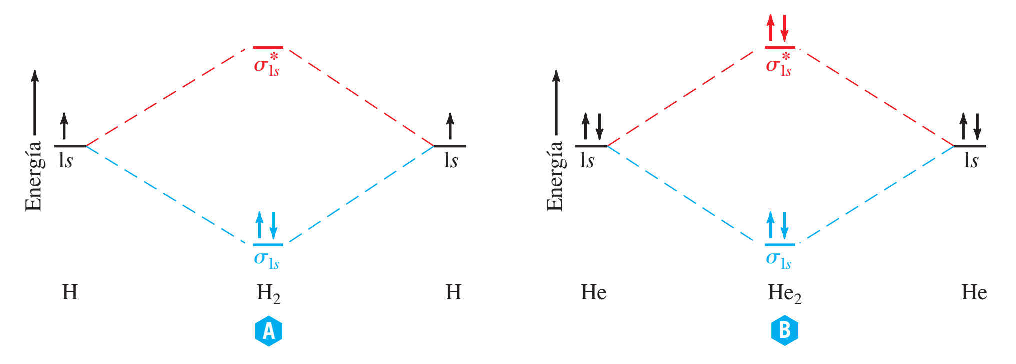


Figura 9.6 Diagramas de orbitales moleculares de *a)* H_2 y *b)* He_2.

Los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z} son iguales en energía y contienen un total de dos electrones. En concordancia con ésta, un electrón ocupa cada orbital; el orden de enlace es uno. Mediante experimentos se verifica que existen moléculas de B_2 en fase de vapor.

▶ Los orbitales de igual energía reciben el nombre de orbitales degenerados. La regla de Hund para el llenado de los **orbitales degenerados** se discutió en la sección 4.18.

Molécula de nitrógeno, N_2

Los datos termodinámicos experimentales indican que la molécula de N_2 es estable, diamagnética y que posee una energía de enlace muy grande: 946 kJ/mol. Esto es coherente con la teoría de los orbitales moleculares. Cada átomo de nitrógeno tiene 7 electrones, de modo que la molécula diamagnética de N_2 posee 14 electrones.

$$\sigma_{1s}{}^2 \quad \sigma^*_{1s}{}^2 \quad \sigma_{2s}{}^2 \quad \sigma^*_{2s}{}^2 \quad \pi_{2p_y}{}^2 \quad \pi_{2p_z}{}^2 \quad \sigma_{2p}{}^2$$

▶ Orden de enlace de $N_2 = \frac{10-4}{2} = 3$

Hay seis electrones más en los orbitales enlazantes que en los orbitales antienlazantes; por lo tanto, el orden de enlace es de tres. Vemos (tabla 9.1) que la longitud de enlace de N_2 es muy corta: sólo de 1.09 Å, la más corta de una especie diatómica, salvo la de la molécula H_2.

▶ En la representación del enlace de valencia, la molécula de N_2 se muestra como N≡N, con un enlace triple.

Molécula de oxígeno, O_2

Entre las moléculas diatómicas homonucleares, sólo las moléculas de N_2 y la molécula muy pequeña de H_2 tienen longitudes de enlace menores que la de O_2: 1.21 Å. Recuerde que la teoría del EV predice que la molécula de O_2 es diamagnética; sin embargo, los experimentos indican que la molécula de O_2 es paramagnética, con dos electrones desapareados. La teoría de los OM predice una estructura que concuerda con esta observación. En la molécula de O_2, el orbital σ_{2p} es de menor energía que los orbitales π_{2p_y} y π_{2p_z}. Cada átomo de oxígeno tiene 8 electrones, de modo que la molécula de O_2 tiene 16 electrones.

$$\sigma_{1s}{}^2 \quad \sigma^*_{1s}{}^2 \quad \sigma_{2s}{}^2 \quad \sigma^*_{2s}{}^2 \quad \sigma_{2p}{}^2 \quad \pi_{2p_y}{}^2 \quad \pi_{2p_z}{}^2 \quad \pi^*_{2p_y}{}^1 \quad \pi^*_{2p_z}{}^1$$

Los dos electrones desapareados residen en los orbitales antienlazantes *degenerados* $\pi^*_{2p_y}$ y $\pi^*_{2p_z}$; puesto que en los orbitales enlazantes hay cuatro electrones más que en los orbitales antienlazantes, el orden de enlace es de dos (véase la figura 9.5b y la tabla 9.1). Vemos por qué la molécula de oxígeno es más estable que sus dos átomos separados.

▶ Orden de enlace de $O_2 = \frac{10-6}{2} = 2$

En forma semejante, la teoría de los OM puede usarse para predecir la estructura y la estabilidad de los iones, como se muestra en el ejemplo 9.1.

Ejemplo 9.1 Predicción de estabilidad y orden de enlace

Prediga la estabilidad y el orden de enlace de los iones *a)* $O_2{}^+$ y *b)* $O_2{}^-$.

Estrategia

a) El ion $O_2{}^+$ se forma por eliminación de un electrón de la molécula de O_2. Los electrones que se desprenden con más facilidad son los que se encuentran en orbitales de energía más alta.

b) El ion superóxido, $O_2{}^-$, resulta de la adición de un electrón a la molécula de O_2.

Respuesta

a) Eliminamos uno de los electrones π^{*}_{2p} de la molécula de O_2 para obtener la configuración del ion $O_2{}^+$:

$$\sigma_{1s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{1s}{}^2 \quad \sigma_{2s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{2s}{}^2 \quad \sigma_{2p}{}^2 \quad \pi_{2p_y}{}^2 \quad \pi_{2p_z}{}^2 \quad \pi^{*}_{2p_y}{}^1$$

En los orbitales enlazantes hay cinco electrones más que en los orbitales antienlazantes; por lo tanto, el orden de enlace es de 2.5. Concluimos que el ion sería razonablemente estable respecto de otros iones diatómicos y, en consecuencia, este ion sí existe.

En efecto: el compuesto iónico poco común $[O_2{}^+][PtF_6{}^-]$ desempeñó un rol importante en el descubrimiento del primer compuesto de un gas noble: el $XePtF_6$ (consulte la sección 28.2).

b) Agregamos un electrón a un orbital adecuado de la molécula de O_2 para obtener la configuración del ion $O_2{}^-$. Con base en la regla de Hund, colocamos este electrón en el orbital $\pi^{*}_{2p_y}$ para formar un par:

$$\sigma_{1s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{1s}{}^2 \quad \sigma_{2s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{2s}{}^2 \quad \sigma_{2p}{}^2 \quad \pi_{2p_y}{}^2 \quad \pi_{2p_z}{}^2 \quad \pi^{*}_{2p_y}{}^2 \quad \pi^{*}_{2p_z}{}^1$$

Hay tres electrones enlazantes más que electrones antienlazantes, así que el orden de enlace es de 1.5; por ello concluimos que el ion sí existe, pero que es menos estable que la molécula de O_2.

El ion superóxido, $O_2{}^-$, está presente en los superóxidos de los elementos más pesados del grupo 1A (KO_2, RbO_2 y CsO_2). Estos compuestos se forman por combinación de los metales libres con oxígeno (consulte la sección 5.9, segunda subsección).

Ahora debe resolver los ejercicios 20 y 22.

Recuerde los pasos para evaluar la estabilidad de una molécula o ion. Primero, determine la configuración de los electrones en los orbitales moleculares, como se describe en la sección 9.1. Después, encuentre el orden de enlace como se mostró previamente. Cuanto más alto sea el orden de enlace, se espera que sea tanto más estable la molécula o ion.

Molécula de flúor, F_2

Cada átomo de flúor tiene 9 electrones, de modo que en la molécula de F_2 hay 18 electrones.

$$\sigma_{1s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{1s}{}^2 \quad \sigma_{2s}{}^2 \quad \sigma^{*}_{2s}{}^2 \quad \sigma_{2p}{}^2 \quad \pi_{2p_y}{}^2 \quad \pi_{2p_z}{}^2 \quad \pi^{*}_{2p_y}{}^2 \quad \pi^{*}_{2p_z}{}^2$$

El orden de enlace es de 1 y, como ya sabe, la molécula de F_2 sí existe. La longitud de enlace F — F (1.43 Å) es mayor que la longitud de enlace de las moléculas de O_2 (1.21 Å) o de N_2 (1.09 Å). El orden de enlace en la molécula de F_2 (uno) es menor que en el de las moléculas de O_2 (dos) o de N_2 (tres). La energía de enlace de las moléculas F_2 es menor que en las moléculas de O_2 o de N_2 (consulte la tabla 9.1). En consecuencia, las moléculas de F_2 son las más reactivas de las tres.

▶ Orden de enlace

$$\text{de } F_2 = \frac{10-8}{2} = 1$$

Moléculas diatómicas homonucleares más pesadas

Parecería razonable usar el mismo tipo de diagramas de orbitales moleculares para predecir la estabilidad de las moléculas diatómicas homonucleares del tercer periodo y subsiguientes. Sin embargo, los halógenos más pesados Cl_2, Br_2 e I_2, que tienen sólo enlaces sigma (sencillos), son los únicos ejemplos bien caracterizados a temperatura ambiente. Mediante la teoría de los orbitales moleculares y la teoría del enlace de valencia podríamos predecir que las otras moléculas diatómicas homonucleares (no halógenos) que siguen a las del segundo periodo podrían formar enlaces pi y, por lo tanto, enlaces múltiples.

Algunos elementos pesados existen como especies diatómicas, como la molécula S_2, en fase de vapor a temperatura elevada. Esta especie ni es común ni muy estable. La inestabilidad se atribuye a la incapacidad de los elementos pesados a formar enlaces fuertes pi *entre sí*. En los átomos más grandes, la longitud del enlace sigma es demasiado grande y no permite la superposición eficaz de los orbitales *p* de átomos diferentes. Por lo tanto, la fuerza del enlace pi disminuye con rapidez al aumentar el tamaño atómico; por ejemplo, la molécula de N_2 es *mucho*

más estable que la de P_2, lo cual se debe a que los orbitales 3*p* de un átomo de P no se superponen en forma lateral para formar un enlace pi con los orbitales correspondientes 3*p* de otro átomo de P con la misma efectividad como lo hacen los orbitales 2*p* de los átomos de N más pequeños. La teoría de los OM no predice enlaces múltiples en las moléculas de Cl_2, Br_2 o I_2, cuyo orden de enlace es de uno.

9.5 Moléculas diatómicas heteronucleares

Moléculas diatómicas heteronucleares de los elementos del segundo periodo

Los orbitales atómicos correspondientes de dos elementos distintos, como los orbitales 2*s* de los átomos de nitrógeno y oxígeno, tienen energía diferente porque sus núcleos tienen cargas diferentes y, por lo tanto, atracción diferente por los electrones. Los orbitales atómicos del *elemento más electronegativo* son de *menor* energía que los orbitales correspondientes del elemento menos electronegativo. Según esto, un diagrama de orbitales moleculares como el de la figura 9.5 resultaría inadecuado en el caso de moléculas diatómicas *heteronucleares*. Si los dos elementos son semejantes (como en las moléculas de NO o CN, por ejemplo), el diagrama de la figura 9.5 puede modificarse haciéndola un poco asimétrica. En la figura 9.7 se muestran el diagrama de niveles de energía y la configuración electrónica del óxido de nitrógeno, NO, que también se conoce con el nombre de óxido nítrico.

▶ *Nota:* La molécula de CN es muy poco reactiva, no así el ion cianuro, CN^-, estable.

Cuanto más parecida sea la energía de un orbital molecular a la de uno de los orbitales atómicos a partir de los cuales se formó, tanta más naturaleza tendrá de ese orbital atómico. Así, como podemos advertir en la figura 9.7, los OM enlazantes de la molécula de NO tendrán más carácter de orbital atómico del oxígeno, y los orbitales antienlazantes tendrán más naturaleza de orbital atómico del nitrógeno.

En general, las diferencias de energía ΔE_1, ΔE_2 y ΔE_3 (*fondos naranja* de la figura 9.7) dependen de la diferencia de electronegatividad entre los dos átomos. Cuanto mayor sea la

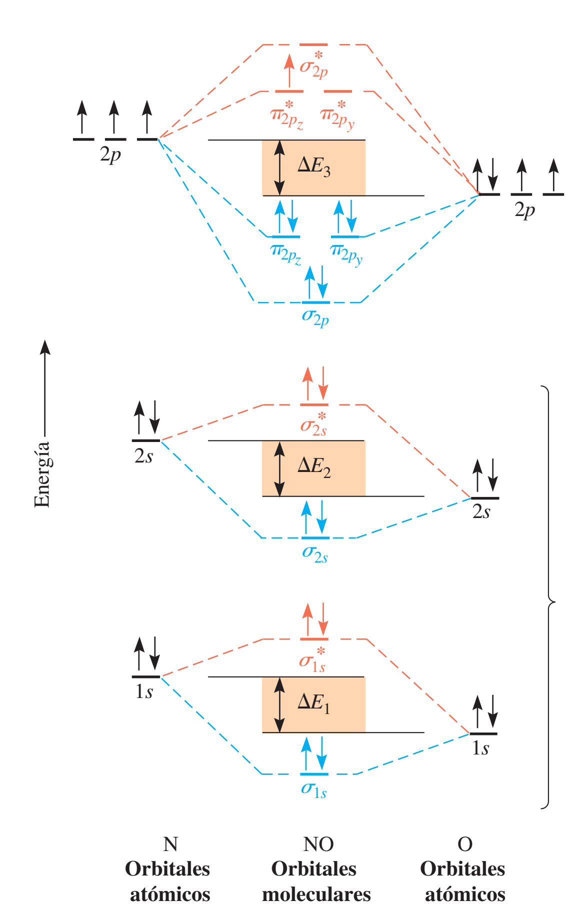


Figura 9.7 Diagrama OM de niveles de energía para el óxido de nitrógeno, NO: una molécula diatómica heteronuclear ligeramente polar (μ = 0.15 D). La energía de los orbitales atómicos del oxígeno, el elemento más electronegativo, es un poco menor que la de los orbitales atómicos correspondientes del nitrógeno: el elemento menos electronegativo. En esta molécula, las diferencias de energía ΔE_1, ΔE_2 y ΔE_3 no son muy grandes; la molécula no es tan polar.

diferencia, tanto más polar será el enlace que une a los átomos y mayor será su naturaleza iónica; por otra parte, la diferencia de energía refleja el grado de superposición entre los orbitales atómicos; cuanto más pequeñas sean estas diferencias, es mayor la posibilidad de que se superpongan los orbitales moleculares, y el carácter covalente del enlace aumenta.

Vemos que la molécula de NO tiene 15 electrones, lo cual la hace isoelectrónica del ion N_2^-; por lo tanto, la distribución de los electrones será igual en el NO y el N_2^-, aunque esperamos que los niveles de energía de los OM sean diferentes. Según nuestras predicciones, la molécula de óxido de nitrógeno es estable. Esta molécula tiene un orden de enlace de 2.5, una longitud de enlace corta nitrógeno-oxígeno de 1.15 Å, un momento dipolar bajo de 0.15 D y una energía de enlace grande de 891 kJ/mol.

Molécula de fluoruro de hidrógeno, HF

La diferencia de electronegatividad entre el hidrógeno (EN = 2.1) y el flúor (EN = 4.0) es muy grande [(Δ(EN) = 1.9)]. La molécula de fluoruro de hidrógeno tiene un enlace muy polar ($\mu = 1.91$ D). En el enlace del HF interviene el electrón 1*s* del H y un electrón desapareado del orbita 2*p* del F. En la figura 9.8 se muestra la superposición del orbital 1*s* del H con un orbital 2*p* del F para formar orbitales moleculares σ_{sp} y σ^*_{sp}. Los dos orbitales 2*p* restantes del F no se superponen con los orbitales del H. Estos reciben el nombre de **orbitales moleculares no enlazantes**; lo mismo es cierto para los orbitales 2*s* y 1*s* del F. Estos orbitales no enlazantes conservan las características de los orbitales atómicos del F del cual se formaron. En la figura 9.9 se muestra el diagrama OM de la molécula de HF.

Otras especies diatómicas con valor grande de Δ(EN)

Si la energía de los orbitales atómicos de dos átomos de una molécula o ion diatómicos es muy diferente, el diagrama OM puede ser distinto del que se conoce para cualquier especie homonuclear. Su diagrama OM único se construye combinando las ecuaciones de Schrödinger para los dos átomos. La construcción del diagrama OM del CO es un caso complicado fuera del alcance de este libro.

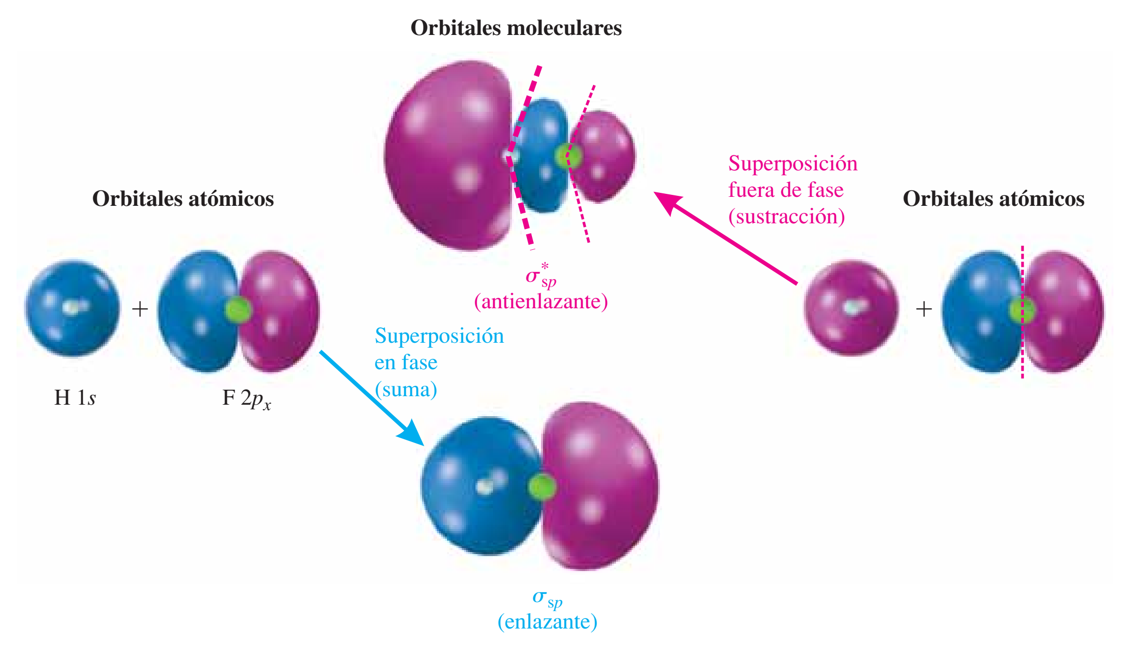


Figura 9.8 Formación de orbitales moleculares σ_{sp} y σ^*_{sp} del HF por superposición del orbital 1*s* del H y un orbital 2*p* del F.

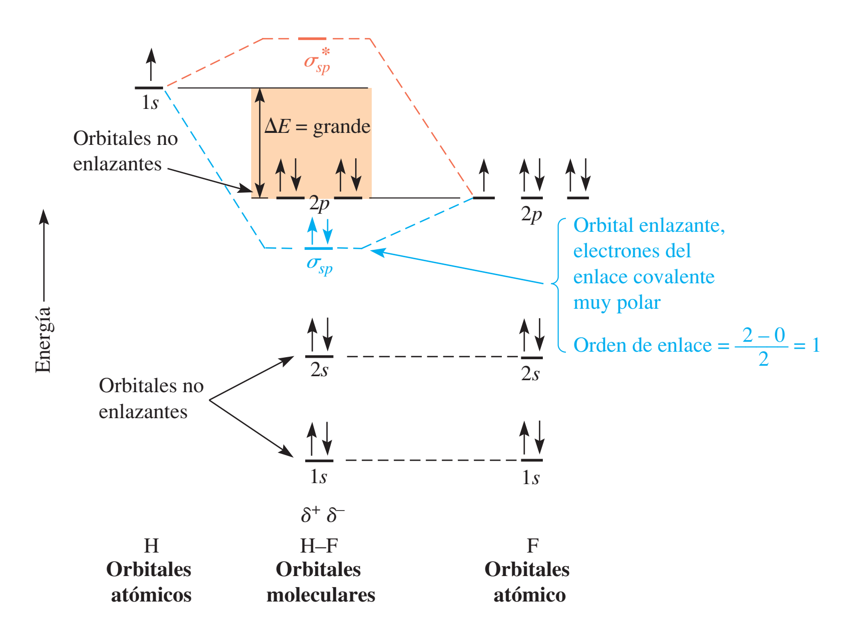


Figura 9.9 Diagrama OM de niveles de energía del fluoruro de hidrógeno, HF: una molécula muy polar (μ = 1.91 D). ΔE es grande porque la diferencia de electronegatividad es grande.

9.6 Deslocalización y forma de los orbitales moleculares

En la sección 7.9 se describieron fórmulas resonantes de moléculas y iones poliatómicos. Se dice que hay resonancia cuando se pueden escribir dos o más fórmulas de Lewis equivalentes de la misma especie y cuando una sola fórmula no ayuda a explicar las propiedades de una sustancia. En términos de orbitales moleculares, una descripción más apropiada involucra la deslocalización de electrones. Las formas de los orbitales moleculares para especies en las que ocurre **deslocalización** de electrones puede predecirse combinando todos los orbitales atómicos que intervienen en ella.

▶ En esta sección se incluyen representaciones ilustradas de los orbitales moleculares. Los detalles de los diagramas de los orbitales moleculares correspondientes son demasiado complicados, por lo que no se verán aquí.

Ion carbonato, CO_3^{2-}

Como ejemplo consideraremos al ion carbonato trigonal plano, CO_3^{2-}. Todos los enlaces carbono-oxígeno del ion tienen la misma longitud de enlace y la misma energía, ambas intermedias entre las típicas de los enlaces C—O y C═O. La teoría del enlace de valencia describe a este ion en términos de tres estructuras resonantes contribuyentes (figura 9.10a); ninguna de las tres formas resonantes describe en forma adecuada el enlace.

▶ El orden de enlace promedio en el ion CO_3^{2-} es de $1\frac{1}{3}$.

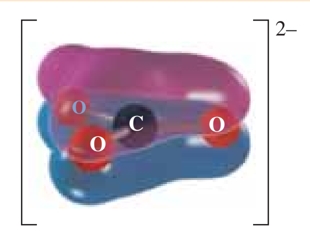
Según la teoría del enlace de valencia, el átomo de C tiene hibridación sp^2 y forma un enlace sigma con cada uno de los tres átomos de O. Así, queda un orbital atómico no híbrido $2p$ en el átomo de C, por decir el $2p_z$. Este orbital puede superponerse y mezclarse con el orbital $2p_z$ de cualquiera de los tres átomos de O. Cuando se comparten dos electrones en el orbital localizado pi resultante se forma un enlace pi; por lo tanto, pueden escribirse tres estructuras resonantes equivalentes en términos del enlace de valencia (figura 9.10b). Hacemos énfasis en que *no hay pruebas* de que existan tres estructuras resonantes separadas.

La descripción OM del enlace pi abarca la superposición y mezcla simultáneas del orbital $2p_z$ del carbono con los orbitales $2p_z$ de los tres átomos de oxígeno. Esto forma un sistema deslocalizado de orbitales moleculares enlazantes pi que se encuentra arriba y abajo del plano del sistema sigma, así como un sistema de orbitales pi antienlazantes. El par de electrones que ocupa este OM pi enlazante deslocalizado se dispersan sobre los cuatro átomos, como se ilustra en la figura 9.10c. El enlace de especies como el ion nitrato (NO_3^-) y el ozono (O_3) puede describirse en forma semejante.

▶ En una molécula poliátomica o ion, los OM pueden formarse por superposición de OA de más de dos átomos.

A Fórmulas de Lewis de las estructuras resonantes del enlace de valencia

B Representación de la superposición de orbitales *p* en las estructuras resonantes de enlace de valencia. En cada forma resonante, los orbitales *p* de dos átomos deben superponerse para formar los componentes π de los enlaces dobles hipotéticos. Cada átomo de O tiene dos orbitales más sp^2 (que no se muestran) en el plano de los núcleos; cada uno de estos orbitales sp^2 adicionales está ocupado por un par no compartido del oxígeno.



C En la descripción de OM, los electrones de la región de los enlaces π están dispersos, o *deslocalizados*, en los cuatro átomos del ion CO_3^{2-}. Esta descripción de OM concuerda mejor con la observación experimental de longitud de enlace y energía de enlace iguales que las imágenes de enlace de valencia correspondientes de las partes A y B.

Figura 9.10 Representaciones alternativas del enlace en el ion carbonato, CO_3^{2-}.

Molécula de benceno, C_6H_6

▶ No hay prueba de que exista alguna de estas formas del benceno. La descripción OM del benceno es mucho mejor que la descripción del enlace de valencia.

Ahora consideraremos la molécula de benceno, C_6H_6, cuyas dos formas resonantes de enlace de valencia se muestran en la figura 9.11a. La descripción del enlace de valencia abarca hibridación sp^2 en cada átomo de C. Cada átomo de C ocupa el centro de un plano trigonal y se sabe que la molécula completa es plana. Los átomos de C adyacentes están unidos por enlaces sigma a los dos átomos adyacentes del C y a uno del H. Así, queda un orbital no hibridado $2p_z$ en cada átomo de C y un electrón de valencia remanente en cada uno de ellos. Según la teoría del enlace de valencia, los pares adyacentes de orbitales $2p_z$ y los seis electrones restantes ocupan las regiones de superposición para formar un total de tres orbitales pi en cualquiera de las dos maneras que se muestran en la figura 9.11b.

Los estudios experimentales de la estructura del C_6H_6 indican que *no* tiene enlaces alternados sencillos y dobles carbono-carbono. La longitud de enlace C—C ordinaria es de 1.54 Å y la del enlace doble C═C es de 1.34 Å. La longitud de los seis enlaces carbono-carbono del benceno es idéntica, de 1.39 Å, e intermedia entre la de los enlaces sencillos y dobles.

La teoría de los OM explica muy bien estos hechos y predice que los seis orbitales $2p_z$ de los átomos de C se superponen y se mezclan para formar tres orbitales moleculares enlazantes pi y tres orbitales moleculares antienlazantes pi; por ejemplo, el orbital molecular enlazante pi más fuerte del sistema de OM pi del benceno es el que se muestra en la figura 9.11c. Los seis electrones pi ocupan los tres OM enlazantes de este sistema extendido (deslocalizado); por lo tanto, están distribuidos en toda la molécula en conjunto, arriba y abajo del plano del esqueleto de enlaces sigma, lo que da lugar a que todos los enlaces carbono-carbono del benceno sean idénticos. La representación OM del sistema extendido pi es igual al que se obtiene al promediar las dos estructuras resonantes de enlace de valencia que intervienen en él.

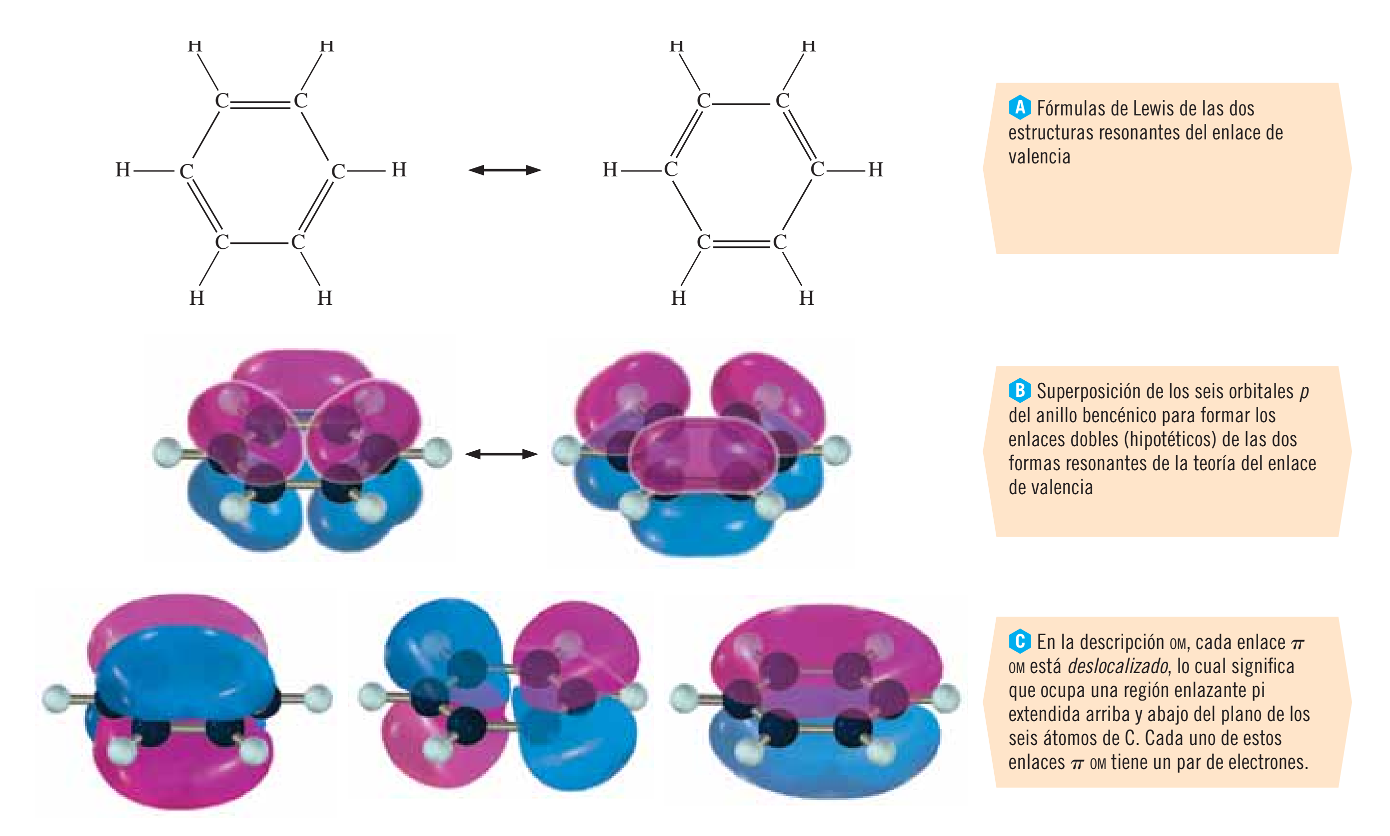


Figura 9.11 Representaciones del enlace en la molécula de benceno, C_6H_6.

TÉRMINOS CLAVE

Deslocalización Formación de un conjunto de orbitales moleculares que se extiende más allá de dos átomos; importantes en especies que son descritas por la teoría del enlace de valencia en términos de resonancia (consulte la sección 7.6).

Electrones antienlazantes Electrones que ocupan orbitales antienlazantes.

Electrones enlazantes Electrones que ocupan los orbitales enlazantes.

Energía de enlace Cantidad de energía que se necesita para romper una mol de enlaces de un tipo determinado (en fase gaseosa).

Enlace pi (π) Enlace que resulta de la ocupación electrónica de un orbital molecular pi.

Enlace sigma (σ) Enlace que resulta de la ocupación de electrones de un orbital molecular sigma.

Heteronuclear Que se compone de elementos distintos.

Homonuclear Que se compone de un solo elemento.

Orbital molecular (OM) Orbital que resulta de la superposición y mezcla de orbitales atómicos de átomos diferentes. Un OM pertenece a la molécula como un todo.

Orbital molecular antienlazante Orbital molecular con mayor energía que cualquiera de los orbitales atómicos de los que se deriva; cuando está poblado por electrones, hace que la molécula o ion sean inestables. Se indica con un asterisco (*) como superíndice de su símbolo.

Orbital molecular enlazante Orbital molecular con menor energía que cualquiera de los orbitales atómicos de los que se deriva; cuando está poblado por electrones, hace que una molécula o ion sean estables.

Orbital molecular no enlazante Orbital molecular que resulta de un solo orbital atómico de un átomo; no conduce a estabilidad ni a inestabilidad de una molécula o ion cuando está poblado por electrones.

Orbital molecular pi (π) Orbital molecular que resulta de la superposición lateral de orbitales atómicos.

Orbital molecular sigma (σ) Orbital molecular que resulta de la superposición frontal de dos orbitales atómicos.

Orbitales degenerados Orbitales de la misma energía.

Orden de enlace Es igual a la mitad del número de electrones que ocupan los orbitales enlazantes menos la mitad del número de electrones que ocupan los orbitales antienlazantes.

Plano nodal Región en la cual la probabilidad de encontrar un electrón es cero; se conoce también como *nodo*.

Teoría de los orbitales moleculares Teoría del enlace químico basada en la existencia postulada de orbitales moleculares.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Teoría de los OM: conceptos generales

1. Describa las diferencias principales entre la teoría del enlace de valencia y la teoría de los orbitales moleculares.
2. En la teoría de los orbitales moleculares, ¿qué es un orbital molecular? ¿Cuáles son los dos tipos de información que pueden obtenerse de los cálculos de orbitales moleculares? ¿Cómo utilizamos esta información para describir al enlace de una molécula?
3. ¿Qué relación existe entre el número máximo de electrones que puede acomodarse en una serie de orbitales moleculares y el número máximo que puede acomodarse en los orbitales atómicos a partir de los cuales se forman los OM? ¿Cuál es el número máximo de electrones que puede contener un OM?
4. Conteste el ejercicio 3, pero antes sustituya"orbitales moleculares" por "orbitales atómicos híbridos".
5. ¿Qué diferencias y semejanzas hay entre *a*) orbitales atómicos, *b*) orbitales atómicos híbridos localizados según las teorías del enlace de valencia y *c*) de los orbitales moleculares?
6. Describa la forma de los orbitales σ y σ^* incluyendo la posición de los núcleos.
7. Describa la forma de los orbitales π y π^* incluyendo la posición de los núcleos.
8. Mencione las tres reglas para colocar electrones en orbitales moleculares.
9. ¿Qué significa el término "orden de enlace"? ¿Cómo se calcula el valor del orden de enlace?
10. Compare y ejemplifique las diferencias entre *a*) orbitales atómicos y orbitales moleculares, *b*) orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes, *c*) orbitales σ y orbitales π, y *d*) orbitales moleculares localizados y deslocalizados.
11. ¿Es posible que un ion o molécula poliatómicos en su estado fundamental tenga un orden de enlace negativo? ¿Por qué?
12. ¿Qué relación existe entre la energía de un orbital molecular enlazante y la energía de los orbitales atómicos originales? ¿Cuál es la relación entre la energía de un orbital molecular antienlazante y las energías de los orbitales atómicos originales?
13. Compare y contraste los tres conceptos siguientes: *a*) orbitales enlazantes, *b*) orbitales antienlazantes, *c*) orbitales no enlazantes.

Especies diatómicas homonucleares

14. ¿Qué significa decir que una molécula o ion es *a*) homonuclear, *b*) heteronuclear o *c*) diatómica?
15. Use diagramas de energía de los orbitales moleculares adecuados para escribir la configuración electrónica de las moléculas y iones siguientes: *a*) Be_2, Be_2^+, Be_2^-; *b*) B_2, B_2^+, B_2^-.
16. ¿Cuál es el orden de enlace de las especies del ejercicio 15?
17. ¿Qué especies del ejercicio 15 son diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? ¿Cuántos electrones desapareados indica la descripción OM de cada especie?
18. Utilice la teoría de los OM para predecir la estabilidad relativa de las especies del ejercicio 15. Comente la validez de estas predicciones. ¿Qué otra cosa *debe* considerarse además de la ocupación de electrones en los OM?
19. Use diagramas de energía de los orbitales moleculares adecuados para escribir la configuración electrónica de las especies siguientes; calcule el orden de enlace de cada una y pronostique cuál sí puede existir. *a*) H_2^+; *b*) H_2; *c*) H_2^-; *d*) H_2^{2-}.
20. Repita el ejercicio 19 con *a*) Ne_2^+; *b*) Ne_2; *c*) Ne_2^{2-}.
21. Repita el ejercicio 19 con *a*) N_2; *b*) He_2; *c*) C_2^{2-}.
22. Repita el ejercicio 19 con *a*) Li_2; *b*) Li_2^+; *c*) O_2^{2-}.
23. ▲ ¿Qué moléculas o iones diatómicos homonucleares del segundo periodo tienen la configuración electrónica en OM siguiente? En otras palabras, identifique X en cada caso.

   a) X_2 $\sigma_{1s}{}^2$ $\sigma_{1s}^{*\,2}$ $\sigma_{2s}{}^2$ $\sigma_{2s}^{*\,2}$ $\pi_{2p_y}{}^2$ $\pi_{2p_z}{}^2$ $\sigma_{2p}{}^2$

   b) X_2 $\sigma_{1s}{}^2$ $\sigma_{1s}^{*\,2}$ $\sigma_{2s}{}^2$ $\sigma_{2s}^{*\,2}$ $\sigma_{2p}{}^2$ $\pi_{2p_y}{}^2$ $\pi_{2p_z}{}^2$ $\pi_{2p_y}^{*}{}^1$ $\pi_{2p_z}^{*}{}^1$

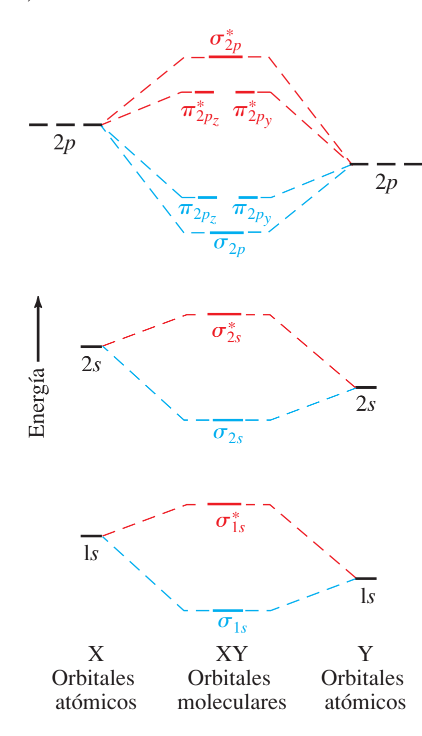
   c) X_2^- $\sigma_{1s}{}^2$ $\sigma_{1s}^{*\,2}$ $\sigma_{2s}{}^2$ $\sigma_{2s}^{*\,2}$ $\pi_{2p_y}{}^2$ $\pi_{2p_z}{}^2$ $\sigma_{2p}{}^2$ $\pi_{2p_y}^{*}{}^1$

24. Cuál es el orden de enlace de las especies del ejercicio 23?
25. Escriba la configuración electrónica OM de *a*) F_2, F_2^-, F_2^+; *b*) C_2, C_2^+, C_2^-.
26. *a*) ¿Cuál es el orden de enlace de cada especie del ejercicio 25? *b*) ¿Son diamagnéticas o paramagnéticas? *c*) ¿Qué predice la teoría de los OM sobre la estabilidad de estas especies?
27. *a*) Escriba la designación OM de las especies O_2, O_2^-, O_2^{2-}, O_2^+ y O_2^{2+}. *b*) Determine el orden de enlace en cada caso. *c*) Dados los valores observados de longitud de enlace siguientes: 1.04 Å, 1.12 Å, 1.21 Å, 1.33 Å y 1.49 Å, adjudique a cada especie el que le corresponde.
28. *a*) Escriba la designación OM de las especies N_2, N_2^- y N_2^+. *b*) Determine el orden de enlace en cada caso. *c*) Ordene estas tres especies por su longitud de enlace predicha creciente.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Especies diatómicas heteronucleares

El diagrama siguiente de niveles de energía de orbitales moleculares corresponde a una molécula diatómica heteronuclear, XY, donde tanto X como Y son del periodo 2, y Y es un poco más electronegativo. Este diagrama puede usarse para contestar los ejercicios de esta sección.



29. Utilice el diagrama precedente para llenar un diagrama OM del NO^-. ¿Cuál es el orden de enlace del NO^-? ¿Es paramagnético? ¿Cómo evalúa su estabilidad?

30. Repita el ejercicio 29 para el NO^+.

31. Repita el ejercicio 29 para el CN^-. Use el diagrama precedente, pero considere que los OM π_{2p_y} y π_{2p_z} son de menor energía que el OM σ_{2p}.

32. Compare las descripciones OM del CN, CN^+, CN^{2+}, CN^- y CN^{2-}. Use el diagrama precedente, pero suponga que los OM π_{2p_y} y π_{2p_z} son de menor energía que el OM σ_{2p}. ¿Cuál es el más estable? ¿Cuál predeciría es paramagnético? ¿Por qué? Determine el orden de enlace de cada uno.

33. El oxígeno, O_2, puede adquirir dos electrones para convertirse en O_2^- (ion superóxido) o O_2^{2-} (ion peróxido). Escriba la configuración electrónica para los iones en términos del orbital molecular y compare con los de la molécula de O_2 considerando *a*) carácter magnético, *b*) número neto de enlaces σ y π; *c*) orden de enlace, *d*) tamaño del enlace oxígeno-oxígeno.

34. Dadas las dos especies siguientes NF y NF^+, *a*) dibuje diagramas OM de niveles de energía, *b*) escriba las configuraciones de electrones, *c*) determine el orden de enlace y prediga la estabilidad relativa, y *d*) prediga paramagnetismo o diamagnetismo.

35. El ion nitrosilo, NO^+, posee una química interesante.
a) ¿Es el NO^+ diamagnético o paramagnético? Si es paramagnético, ¿cuántos electrones no apareados posee?
b) Tomando en cuenta el diagrama de orbitales moleculares para una molécula diatómica homonuclear (véase la figura 9.5a) aplíquela para el NO^+. ¿Cuál es el orbital molecular de mayor energía ocupado por los electrones?
c) ¿Cuál es el orden de enlace para nitrógeno-oxígeno?
d) El enlace N — O en el NO^+, ¿es más fuerte o más débil que el del NO?

36. Para reducir la fuerza del enlace del compuesto hipotético BC, ¿agregaría o quitaría un electrón? Explique su respuesta con ayuda de una estructura OM de los electrones.

Deslocalización

37. Use fórmulas de Lewis para escribir las estructuras resonantes de las especies siguientes desde el punto de vista del enlace de valencia y luego dibuje OM de los sistemas deslocalizados π: *a*) NO_3^-, ion nitrato; *b*) HCO_3^-, ion carbonato ácido (el H está enlazado al O); *c*) NO_2^-, ion nitrito.

38. Use fórmulas de Lewis para escribir estructuras resonantes de las especies siguientes desde el punto de vista del enlace de valencia y luego dibuje OM de los sistemas deslocalizados π: *a*) SO_2, dióxido de azufre; *b*) O_3, ozono; *c*) HCO_2^-, ion formato (el H está enlazado al C).

Ejercicios mixtos

39. Dibuje y clasifique los diagramas OM de niveles de energía de las siguientes especies. Para cada una, determine el orden de enlace, prediga la estabilidad de las especies y pronostique si la especie será paramagnética o diamagnética. *a*) He_2^+, *b*) CN, *c*) HeH^+.

© Charles D. Winters

Un material paramagnético es atraído por un campo magnético

40. Dibuje y clasifique los diagramas OM de niveles de energía completos de las especies siguientes. De cada una, determine el orden de enlace, prediga la estabilidad de las especies y pronostique si la especie será diamagnética o paramagnética. *a*) O_2^{2+}, *b*) HO^-, *c*) HF.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

41. ¿Cuáles de las especies siguientes esperaría que fueran diamagnéticas y cuáles paramagnéticas? *a*) He_2^-, *b*) N_2, *c*) NO^+, *d*) N_2^{2+}, *e*) F_2^+.

Ejercicios conceptuales

42. Consulte el diagrama de la figura 9.5 si es necesario. *a*) ¿Puede un orden de enlace de una molécula diatómica que tenga 20 o menos electrones ser mayor que tres? ¿Por qué? *b*) ¿Puede un orden de enlace tener un valor que no sea divisible entre 0.5? ¿Por qué?

43. Conforme el NO se ioniza para formar NO^+, ¿el enlace nitrógeno-oxígeno se fortalece o se debilita?

$$NO \rightarrow NO^+ + e^-$$

44. ¿Cuáles de las moléculas diatómicas homonucleares del segundo periodo de la tabla periódica (Li_2 a Ne_2) puede predecirse que sean paramagnéticas según la teoría de los OM? ¿En cuáles se predice que tengan un orden de enlace de uno? ¿En cuáles se pronostica que tengan un orden de enlace de dos? ¿En cuál se predice que tenga un orden de enlace más alto?

45. ▲ Use las teorías del enlace de valencia y del orbital molecular para describir el cambio de la longitud de enlace Cl — Cl cuando la molécula de Cl_2 pierde un electrón para formar el ion Cl_2^+. ¿Será diamagnético o paramagnético el catión? Explique su respuesta.

46. ▲ Explique brevemente el hecho de que el enlace N — O es más largo en el NO^- que en el NO. ¿Existe el NO^-? Si fuera así, ¿cómo sería su longitud de enlace comparada con las del NO^+ y NO? ¿Cuál es el orden de enlace en cada especie?

47. La validez de la teoría de los orbitales moleculares, a diferencia de la teoría del enlace de valencia, la respalda el poder predecir en forma correcta las propiedades de moléculas diatómicas homonucleares de elementos en el primero y segundo periodo. ¿Qué predicciones hace sobre el paramagnetismo de estos elementos la teoría del enlace de valencia? ¿Para cuáles moléculas la teoría de los orbitales moleculares hace predicciones diferentes?

48. ¿Para cuáles de las moléculas en el ejercicio 47 permite la teoría de los orbitales moleculares hacer predicciones sobre el orden de enlace que no se puedan realizar tomando en cuenta la teoría del enlace de valencia? Describa el nivel de acuerdo que existe entre el orden de enlace predicho por la teoría de los orbitales moleculares y la longitud de enlace y energía de enlace observados (también considere los radios atómicos).

49. ▲ ¿Para cuáles moléculas diatómicas homonucleares o iones de los elementos en el primero y segundo periodo el paramagnetismo o el orden de enlace sería realmente diferente si el diagrama de energía incorrecto se utilizara (figura 9.5a comparada con la figura 9.5b? (*Sugerencia*: Existen cuatro o más respuestas correctas.)

50. ¿Qué efecto tendría en la fuerza del enlace la suma de electrones a un orbital enlazante? ¿Qué efecto tendría en la fuerza del enlace la suma de electrones a un orbital antienlazante? ¿Qué efecto tendría en la fuerza del enlace la suma de electrones a un orbital no enlazante?

Construyendo su conocimiento

51. Cuando el carbono se vaporiza a temperaturas extremadamente altas, la molécula atómica de C_2 es una de las especies presentes en la fase de vapor. Escriba una fórmula de Lewis de la molécula C_2. ¿La fórmula de Lewis de la molécula C_2 cumple con la regla del octeto? (La molécula de C_2 no tiene enlace cuádruple.) En la molécula C_2, ¿el enlace será simple, doble o triple? ¿Es diamagnética o paramagnética? Demuestre cómo la teoría de los orbitales moleculares puede usarse para predecir las respuestas a las preguntas que no pueden contestarse mediante la teoría del enlace de valencia.

52. ▲ Racionalice las observaciones siguientes en términos de la estabilidad de los enlaces σ y π. *a*) La forma más común del nitrógeno es N_2, en tanto que la del fósforo es P_4 (véase su estructura en la figura 1.4). *b*) Las formas más comunes del oxígeno son O_2 y O_3 (menos común), en tanto que la forma más común del azufre es S_8.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

53. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para encontrar información sobre la perspectiva y la teoría de los orbitales moleculares. ¿En qué forma se relacionan?

54. ▲ Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para encontrar información y comparar las otras teorías del enlace (como la teoría del enlace de valencia, teoría del campo cristalino, teoría de las bandas y enlace metálico) con la teoría de los orbitales moleculares. ¿Cómo se relacionan?

55. Abra **http://www.winter.group.shef.ac.uk/chemistry/orbitron** u otra discusión animada adecuada de la teoría de los orbitales moleculares. *a*) Haga clic en π_x y vea la animación. Describa el producto final que se muestra. *b*) Haga clic en π_x^* y vea la animación. Describa el producto final que se muestra.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Reacciones en solución acuosa I: ácidos, bases y sales

CONTENIDO

© Charles D. Winters

Reacción ácido-base del ácido cítrico y bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$) cuando se colocan en agua producen efervescencia de burbujas de dióxido de carbono (CO_2) en las tabletas de Alka Seltzer®.

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir la teoría de Arrhenius de ácidos y bases
- Describir los iones hidrógeno hidratados
- Describir la teoría de Brønsted-Lowry de ácidos y bases
- Mencionar las propiedades de las soluciones acuosas de los ácidos
- Mencionar las propiedades de las soluciones acuosas de las bases
- Ordenar los ácidos binarios según su fuerza creciente
- Ordenar los ácidos ternarios según su fuerza creciente
- Describir la teoría de Lewis de ácidos y bases
- Completar y balancear ecuaciones de reacciones de ácidos y bases
- Definir las sales ácidas y las sales básicas
- Explicar el anfoterismo
- Describir los métodos de preparación de ácidos

En la sociedad tecnológica, los ácidos, bases y sales son compuestos indispensables. En la tabla 6.10 se da una lista de estos compuestos que forman parte de los 50 productos químicos más importantes que se fabricaron en Estados Unidos en 2009. La producción de ácido sulfúrico (H_2SO_4, número 1) fue tres veces mayor que la del amoniaco (NH_3). El 65% del H_2SO_4 se utilizó para fabricar fertilizantes.

Muchos ácidos, bases y sales se encuentran en la naturaleza y sirven para muchos fines; por ejemplo, el ”jugo gástrico” de su estómago contiene casi 0.10 mol de ácido clorhídrico (HCl) por litro; la sangre humana y los componentes acuosos de casi todas las células son ligeramente básicos; el líquido del acumulador de su automóvil contiene alrededor del 40% de H_2SO_4 en masa; el polvo para hornear ($NaHCO_3$) es una sal del ácido carbónico (H_2CO_3); el hidróxido de sodio (NaOH), una base, se emplea en la fabricación de jabón, papel y muchos otros productos químicos. El producto Drano, que destapa el drenaje obstruido, es NaOH sólido que contiene algunas lascas de aluminio. El cloruro de sodio (NaCl) se usa para sazonar alimentos y como conservador de los mismos. El cloruro de calcio ($CaCl_2$) se emplea para fundir el hielo que se acumula en las carreteras, así como en el tratamiento de emergencia del paro cardiaco; algunas sales de amonio se usan como fertilizantes. Muchos ácidos orgánicos (ácidos carboxílicos) y sus derivados se encuentran en la naturaleza. El ácido acético está presente en el vinagre. El ardor de una picadura de hormiga se debe al ácido fórmico. Los aminoácidos son ácidos carboxílicos que también tienen grupos básicos derivados del amoniaco y son las unidades estructurales de las proteínas, las cuales son un material importante en en todas las formas de vida. El olor y sabor agradable de la fruta madura se debe, en gran parte, a la presencia de ésteres (capítulo 23), los cuales se forman a partir de los ácidos que contiene la fruta inmadura.

▶ Durante sus prácticas de laboratorio encontrará muchos de estos productos químicos.

Izquierda: **Muchos de los líquidos domésticos comunes son ácidos, entre ellos las bebidas gaseosas, vinagre y jugos de frutas.** ***Derecha:*** **Casi todos los materiales de limpieza son de carácter básico.**

10.1 Propiedades de las soluciones acuosas de ácidos y bases

Las soluciones acuosas de casi todos los **ácidos próticos** (aquellos que tienen átomos de hidrógeno ácidos) exhiben ciertas propiedades, las cuales son las propiedades de los iones hidrógeno hidratados en solución acuosa.

▶ Los químicos también usan el término "protónico" para describir a estos ácidos.

¡Precaución!
Nunca debe tratar de identificar una sustancia en el laboratorio por su sabor; sin embargo, es probable que ya haya probado el sabor agrio del ácido acético que contiene el vinagre o el del ácido cítrico de los alimentos que contienen frutos cítricos.

1. Los ácidos tiene sabor agrio. Los pepinillos se conservan en vinagre, una solución de ácido acético al 5%. Muchos encurtidos tienen gran cantidad de azúcar a fin de enmascarar parcialmente el sabor del ácido acético mediante el sabor dulce del azúcar; los limones contienen ácido cítrico, el cual es responsable de su característico sabor agrio.
2. Los ácidos causan el cambio de color de muchos indicadores (colorantes de tinte intenso cuyo color depende del carácter ácido o básico de la solución). Los ácidos vuelven rojo el papel tornasol azul y hacen que el azul de bromotimol cambie de azul a amarillo.
3. Los ácidos no oxidantes reaccionan con los metales que están arriba del hidrógeno en la serie de actividad (sección 6.8, parte 2) con desprendimiento de hidrógeno, H_2. (El ácido nítrico, HNO_3, un ácido oxidante común, reacciona con los metales para dar principalmente óxidos de nitrógeno.)
4. Los ácidos reaccionan (neutralizan) a los óxidos e hidróxidos metálicos formando sales y agua (sección 6.8, parte 1).
5. Los ácidos reaccionan con las sales de los ácidos más débiles para formar el ácido más débil y la sal del ácido más fuerte; por ejemplo,

$$\underset{\text{ácido fuerte}}{3\text{HCl}(ac)} + \text{Na}_3\text{PO}_4(ac) \longrightarrow \underset{\text{ácido débil}}{\text{H}_3\text{PO}_4(ac)} + 3\text{NaCl}(ac).$$

6. Las soluciones acuosas de los ácidos conducen corriente eléctrica porque se ionizan en forma total o parcial.

Las soluciones acuosas de casi todas las bases exhiben ciertas propiedades, las cuales se deben a la presencia de iones hidróxido hidratados en solución acuosa.

1. Las bases tienen sabor amargo.
2. Las bases son resbalosas al tacto. Los jabones son medianamente básicos. Una solución de blanqueador casero se siente muy resbaladiza porque es muy básica.
3. Las bases causan el cambio de color de muchos indicadores: las bases vuelven azul el tornasol rojo y el azul de bromotimol cambia de amarillo a azul.
4. Las bases reaccionan (neutralizan) con los ácidos para formar sales y, en muchos casos, agua.
5. Sus soluciones acuosas conducen corriente eléctrica porque las bases se ionizan o se disocian en cierto grado.

El indicador azul de bromotimol es amarillo en solución ácida y azul en solución básica.

10.2 Teoría de Arrhenius

En 1680, Robert Boyle se dio cuenta de que los ácidos 1) disuelven muchas sustancias, 2) causan el cambio de color de muchos colorantes naturales (indicadores) y 3) pierden sus propiedades características cuando se mezclan con álcalis (bases). En 1814, J. Gay-Lussac concluyó que los ácidos *neutralizan* a las bases y que las dos clases de sustancias deberían definirse en términos de las reacciones que ocurren entre ellas.

▶ Este concepto es de suma importancia.

En 1884, Svante Arrhenius (1859-1927) presentó su teoría de la disociación electrolítica, la cual condujo a la teoría de Arrhenius de reacciones ácido-base. Desde su punto de vista,

> un **ácido** es una sustancia que contiene hidrógeno y produce H^+ en solución acuosa, y una **base** es una sustancia que contiene al grupo OH (hidroxilo) y produce iones hidroxilo, OH^-, en solución acuosa.

La **neutralización** se define como la reacción de iones H^+ con iones OH^- para formar moléculas de agua.

$$\text{H}^+(ac) + \text{OH}^-(ac) \longrightarrow \text{H}_2\text{O}(\ell) \qquad \text{(neutralización)}$$

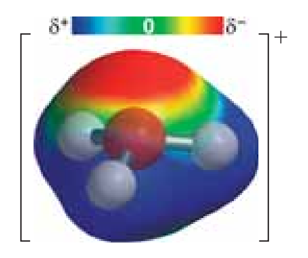
► Revise las secciones 5.8, 5.9, 6.1 y 6.9 (parte 1).

La teoría de Arrhenius del comportamiento ácido-base explicó en forma satisfactoria las reacciones de los *ácidos próticos* con hidróxidos metálicos (bases hidroxi) y fue una contribución significativa al pensamiento y teoría químicos de finales del siglo XIX. El modelo de ácidos y bases de Arrhenius, aunque de alcance limitado, condujo al desarrollo de teorías más generales sobre el comportamiento ácido-base, las cuales se estudiarán en secciones posteriores.

10.3 Ion hidronio (ion hidrógeno hidratado)

► El isótopo más común de hidrógeno, ^{1}H, no tiene neutrones; por lo tanto, el $^{1}H^{+}$ es un protón desnudo. En las explicaciones de ácidos y bases utilizaremos de manera indistinta los términos *ion hidrógeno*, *protón* y H^{+}.

► El valor real de n puede ser del orden de 17, pero el valor comúnmente más aceptado es de $n = 4$.



Ion hidronio, H_3O^+

Aunque Arrhenius describió a los iones H^+ en agua como protones desnudos, ahora sabemos que están hidratados en solución acuosa y existen como $H^+(H_2O)_n$, donde n es un numero entero pequeño. Esto se debe a la atracción de los iones H^+, o protones, por el oxígeno ($\delta-$) de las moléculas de agua. Aunque desconocemos el grado de hidratación del H^+ en casi todas las soluciones, por lo general representamos al ion hidrógeno hidratado como **ion hidronio**, H_3O^+, o bien, $H^+(H_2O)_n$, en el cual $n = 1$.

> El ion hidrógeno hidratado es la especie que da a las soluciones acuosas de los ácidos sus propiedades ácidas características.

Ya sea que utilicemos el símbolo $H^+(ac)$ o el H_3O^+, siempre nos estaremos refiriendo al ion hidrógeno.

$$H^+ + :\ddot{O}-H \longrightarrow \left[H-\ddot{O}-H\right]^+$$
(con un H unido al O en cada lado)

10.4 Teoría de Brønsted-Lowry

► La teoría de Brønsted-Lowry es útil sobre todo en reacciones en solución acuosa y se emplea bastante en medicina y en las ciencias biológicas.

En 1923, J. N. Brønsted (1879-1947) y T. M. Lowry (1874-1936) presentaron en forma independiente ampliaciones lógicas de la teoría de Arrhenius. La contribución de Brønsted fue más completa que la de Lowry y el resultado se conoce con el nombre de **teoría de Brønsted** o **teoría de Brønsted-Lowry**.

> Un **ácido** se define como *donador de protones* (H^+) y una **base** se define como *aceptor de protones*.

Estas definiciones son lo suficientemente generales para admitir que toda molécula o ion que contenga hidrógeno y que sea capaz de liberar un protón, H^+, es un ácido, en tanto que toda molécula o ion que pueda aceptar un protón es una base. (En la teoría de Arrhenius de ácidos y bases, sólo las sustancias que tienen el grupo OH^- pueden llamarse bases.) La teoría de Brønsted-Lowry expande la definición de base para incluir aquellas sustancias que poseen uno o más pares de electrones no compartidos y que pueden fungir como aceptores de protones.

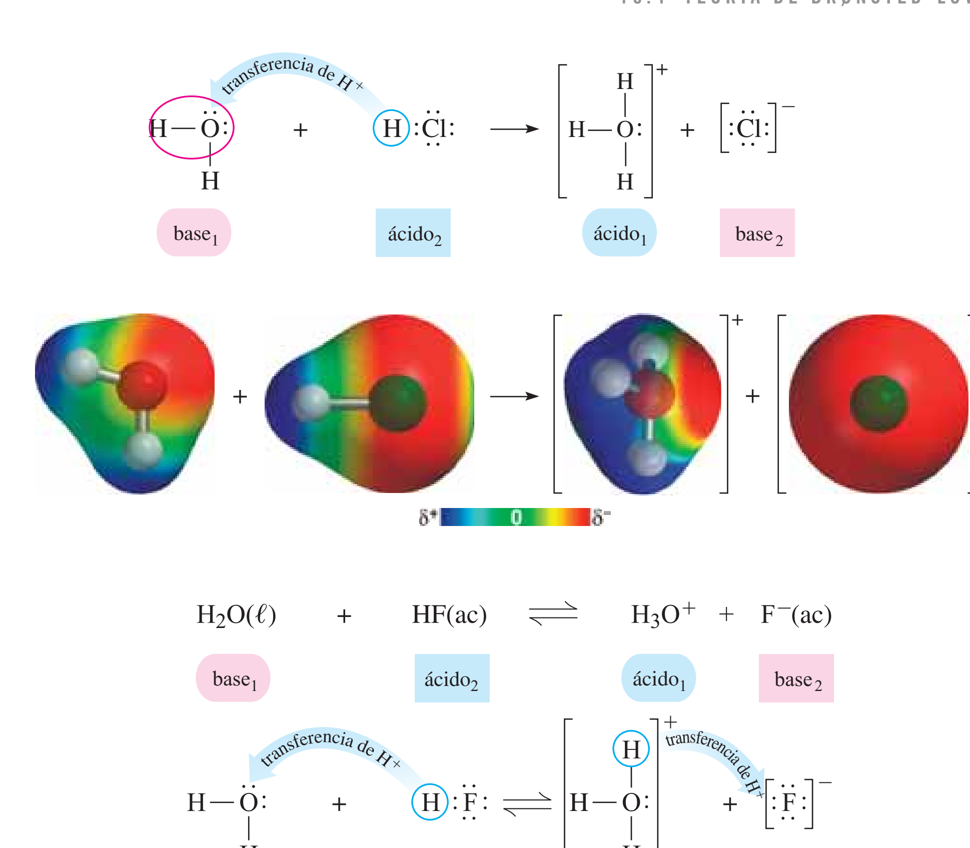
> Una reacción ácido-base es la transferencia de un protón de un ácido a una base.

Así, la ionización total del cloruro de hidrógeno, HCl, un ácido *fuerte*, en agua es una reacción ácido-base en la que el agua actúa como base o aceptor de protones.

Etapa 1:	$HCl(ac)$	$\longrightarrow H^+(ac) + Cl^-(ac)$	(descripción de Arrhenius)
Etapa 2:	$H_2O(\ell) + H^+(ac)$	$\longrightarrow H_3O^+$	
Global:	$H_2O(\ell) + HCl(ac)$	$\longrightarrow H_3O^+ + Cl^-(ac)$	(descripción de Brønsted-Lowry)

► Mediciones diversas (conductividad eléctrica, depresión del punto de congelamiento, etc.) indican que el HF está *poco* ionizado en agua.

El protón con carga positiva es atraído a cualquiera de los dos pares no compartidos del átomo de oxígeno. La ionización del fluoruro de hidrógeno, un ácido *débil*, es semejante, pero sólo tiene lugar en grado mínimo; por lo tanto, usamos una flecha doble para indicar que la ionización es reversible.

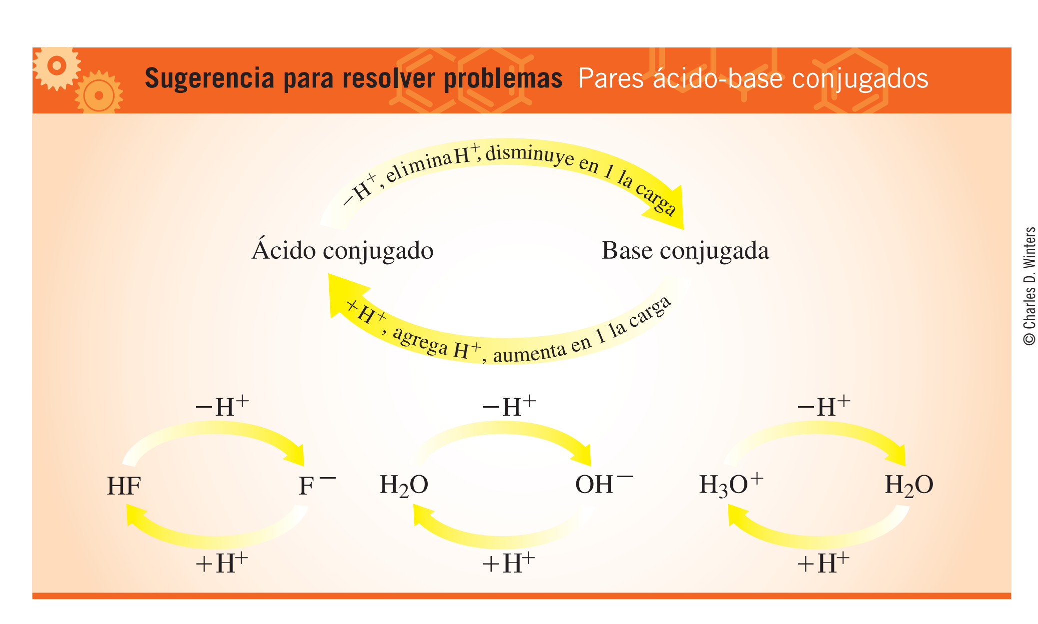


▶ Recuerde que en este libro usamos el azul para indicar ácidos y el rojo para bases.

▶ La doble flecha se emplea para indicar que la reacción ocurre tanto en sentido directo como inverso, pero no significa que hay cantidades iguales de reactivos y productos presentes. Utilizamos rectángulos para indicar un par ácido-base conjugado y óvalos para indicar el otro par.

Podemos describir las reacciones ácido-base de Brønsted-Lowry en términos de **pares ácido-base conjugados**, los cuales son dos especies que difieren en un protón. En la ecuación precedente, el HF (ácido$_2$) y el F^- (base$_2$) constituyen un par ácido-base conjugado, mientras que el H_2O (base$_1$) y el H_3O^+ (ácido$_1$) son el otro par. Los miembros de cada par conjugado se designan con el mismo subíndice numérico; en la reacción directa, el HF y el H_2O actúan como el ácido y la base, respectivamente. En la reacción inversa, el H_3O^+ actúa como ácido, o donador de protones, y el F^- actúa como la base, o aceptor de protones.

▶ No importa a qué par ácido-base, HF y F^- o H_3O^+ y H_2O, se asignen los subíndices 1 y 2.



Un frasco con ácido clorhídrico (HCl, *izquierda*) libera cloruro de hidrógeno gaseoso que reacciona con amoniaco en fase gaseosa (NH_3, *derecha*, de una solución acuosa de amoniaco) en una reacción ácido-base. En esta reacción se produce la sal cloruro de amonio (NH_4Cl) en forma de partículas sólidas muy pequeñas (“humo”).

Cuando el ácido *débil*, HF, se disuelve en agua, las moléculas de HF liberan algunos iones H^+ que pueden aceptar cualquiera de las dos bases: F^- o H_2O. El hecho de que el HF sólo se ionice ligeramente es una indicación de que el F^- es una base *más fuerte* que el H_2O. Cuando el ácido *fuerte*, HCl, se disuelve en agua, las moléculas de HCl liberan iones H^+ que pueden aceptar cualquiera de las dos bases: Cl^- o H_2O. El hecho de que el HCl se ionice por completo en solución acuosa diluida nos indica que el Cl^- es una base *más débil* que el H_2O; por lo tanto, al ácido débil (HF) le corresponde la base conjugada fuerte (F^-) y al ácido fuerte (HCl) le corresponde la base conjugada débil (Cl^-). Podemos generalizar:

▶ La fuerza de la base: $F^- > H_2O$ y $H_2O > Cl^-$; por lo tanto, el $F^- > Cl^-$.

NALICE

Este concepto es muy importante en la química ácido-base y debe entenderlo por completo.

Cuanto más fuerte es un ácido, tanto más débil es su base conjugada; y cuanto más débil es un ácido, tanto más fuerte es su base conjugada.

Los adjetivos "fuerte" y "débil", a semejanza de muchos otros adjetivos, se utilizan aquí en sentido relativo. Cuando decimos que el anión fluoruro, F^-, es una base más fuerte que el ion Cl^- *no* significa necesariamente que es una base fuerte en sentido absoluto; por ejemplo, el ion hidróxido, OH^-, también es una base más fuerte que el ion Cl^-, por lo que esto no quiere decir que los iones hidróxido y fluoruro tengan fuerza básica semejante. En efecto: el ion hidróxido acuoso es con mucho una base más fuerte que el ion fluoruro; por lo tanto, "más fuerte" y "más débil" son simplemente términos que usamos para comparar la basicidad (o acidez) de dos (o más) iones o moléculas. Es común comparar la fuerza de las bases con la del ion hidróxido, que es una base muy fuerte, o con los *aniones de los ácidos fuertes*, los cuales son bases muy débiles (p. ej., Cl^-, Br^-, I^-, NO_3^-).

El amoniaco actúa como base débil de Brønsted-Lowry, y el agua actúa como ácido en la ionización del amoniaco acuoso.

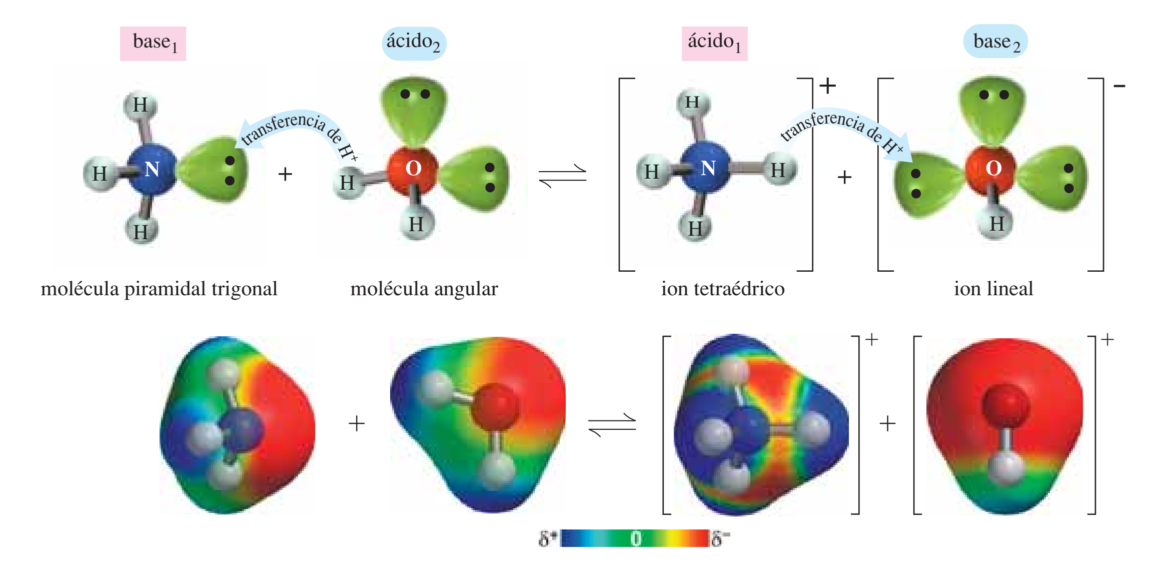
▶ No debemos confundir *solubilidad en agua* con *grado de ionización*; de hecho, no hay relación entre ambos conceptos. El amoniaco es muy *soluble en agua* (= 15 mol/L a 25 °C) y en una solución 0.10 *M* el NH_3 sólo está ionizado el 1.3% para formar NH_4^+ y el 98.7% está no ionizado.

$$\underset{\text{base}_1}{NH_3(ac)} + \underset{\text{ácido}_2}{H_2O(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_1}{NH_4^+(ac)} + \underset{\text{base}_2}{OH^-(ac)}$$

$$\underset{\text{amoniaco}}{H_3N\!:} + \underset{\text{agua}}{H\!:\!\ddot{O}\!:\!H} \rightleftharpoons \underset{\text{ion amonio}}{[H_3N\!-\!H]^+} + \underset{\text{ion hidróxido}}{[:\!\ddot{O}\!:\!H]^-}$$

(transferencia de H^+)

Como vimos en la reacción inversa, el ion amonio, NH_4^+, es el ácido conjugado de NH_3, y el ion hidróxido, OH^-, es la base conjugada del agua. Las estructuras moleculares tridimensionales son



El agua actúa como ácido (donador de H^+) en su reacción con NH_3, en tanto que actúa como base (aceptor de H^+) en sus reacciones con HCl y HF.

El hecho de que el agua actúe como ácido o como base depende de las otras especies presentes.

▶ La capacidad de una sustancia para reaccionar ya sea como ácido o como base recibe el nombre de anfoterismo (consulte la sección 10.6).

Ejemplo 10.1 Identificación de pares ácido-base conjugados

a) Escriba la ecuación de ionización de HNO_3 en agua. *b*) Identifique los pares ácido-base conjugados en la ecuación del inciso *a*). *c*) ¿Cuál es la base conjugada del H_3PO_4? *d*) ¿Cuál es el ácido conjugado del SO_4^{2-}?

Estrategia

Cuando un ácido se ioniza (pierde H^+), el producto desprotonado (a menudo aniónico) es la base conjugada, en tanto que una base que reacciona con H^+ forma un producto protonado que es el ácido conjugado.

a) El HNO_3 es un ácido fuerte y se ioniza en agua para dar NO_3^-(ac) y H_3O^+ (H^+).

b) El HNO^3 es un ácido y su base conjugada es el NO_3^-; el H_2O es una base y el H_3O^+ es el ácido conjugado.

c) El H_3PO_4 es un ácido que reacciona con agua según la siguiente ecuación:

$$H_3PO_4(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2PO_4^-(ac) + H_3O^+(ac)$$

En esta reacción, el $H_2PO_4^-$(ac) es la base conjugada del ácido H_3PO_4(ac).

d) El SO_4^{2-}(ac) puede reaccionar como base con H^+ para formar el ácido conjugado HSO_4^-(ac).

Respuesta

ácido$_1$ base$_2$ base$_1$ ácido$_2$

a) $HNO_3(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow NO_3^-(ac) + H_3O^+(ac)$

b) Pares ácido/base conjugados de la reacción anterior:

HNO_3 (ácido) y NO_3^- (base conjugada)

H_2O (base) y H_3O^+ (ácido conjugado)

c) Base conjugada del H_3PO_4: $H_2PO_4^-$

d) Ácido conjugado del SO_4^{2-}: HSO_4^-

ANALICE

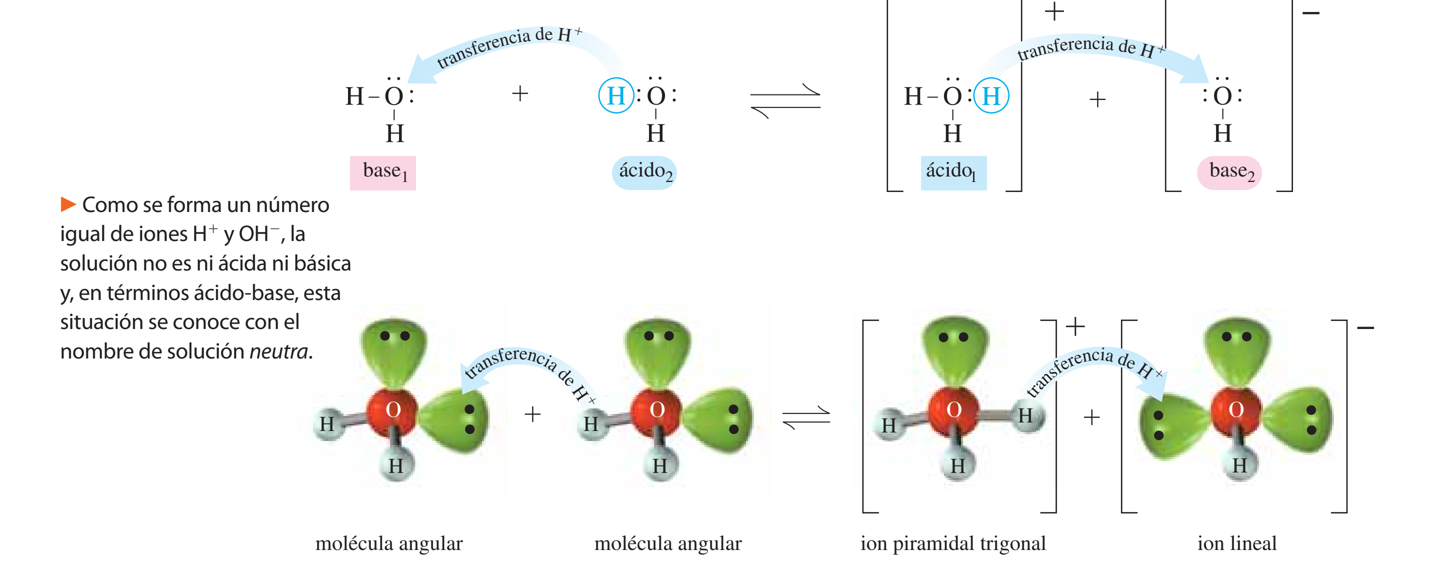
Estudie con mucho cuidado este ejemplo: es de suma importancia el que sea capaz de escribir ecuaciones balanceadas para las reacciones entre ácidos y bases. *Debe* poder identificar ácidos conjugados y bases conjugadas.

Los enlaces B — H, C — H y N — H de moléculas neutras suelen ser muy fuertes y no se ionizan para producir H^+. Casi todos los ácidos tienen H enlazado a un átomo electronegativo como el O (en especial cuando el átomo de O esta enlazado a un elemento electronegativo en un alto estado de oxidación) o a un halógeno (F, Cl, Br, I). Los enlaces N — H de átomos de nitrógeno catiónicos son también poco ácidos (p. ej., el NH_4^+).

Las bases deben tener al menos un par no compartido capaz de formar un nuevo enlace con H^+. Los pares no compartidos de nitrógeno y oxígeno son los sitios básicos más comunes de las moléculas (p. ej., NH_3 y H_2O). Es común que los aniones, tanto monoatómicos como poliatómicos, tengan pares no compartidos básicos; por ejemplo, F^-, OH^- y PO_4^{3-}.

10.5 Autoionización del agua

Mediante experimentos muy cuidadosos se ha demostrado que el agua se ioniza muy poco como para dar igual número de iones hidrógeno hidratados y iones hidróxido hidratados.



▶ Como se forma un número igual de iones H^+ y OH^-, la solución no es ni ácida ni básica y, en términos ácido-base, esta situación se conoce con el nombre de solución *neutra*.

Ya presentamos esta reacción como $2H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$, pero aquí usaremos la notación simplificada

$$H_2O(\ell) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$$

Según la teoría de Brønsted-Lowry, esta **autoionización** del agua es una reacción ácido-base. Una molécula de H_2O (el ácido) cede un protón a otra molécula de H_2O (la base). La molécula de H_2O que cede el protón se convierte en ion OH^-: la base conjugada del agua. La molécula de H_2O que acepta al protón se convierte en un ion H_3O^+. Si examinamos la reacción inversa (de derecha a izquierda) vemos que el H_3O^+ (el ácido) cede un protón al OH^- (una base) para formar dos moléculas de H_2O. Una molécula de H_2O se comporta como ácido y la otra actúa como base en la autoionización del agua. Decimos que el agua es **anfiprótica**; esto es, las moléculas de H_2O pueden ceder y aceptar protones.

▶ El prefijo "anfi" significa *ambos tipos* y el término "anfiprotismo" se refiere a la capacidad para ceder o aceptar un protón en reacciones distintas; al hacerlo, el compuesto actúa como ácido o como base. "Anfoterismo" es un término más general (consulte la sección 10.6).

Como vimos en la sección 6.9, parte 1, los iones H^+ (o H_3O^+) y OH^- se combinan para formar moléculas de agua no ionizadas cuando los ácidos fuertes reaccionan con bases fuertes para formar sales solubles y agua. La reacción inversa, la autoionización del agua, sólo ocurre a escala muy pequeña, como es de esperar.

10.6 Anfoterismo

Como ya vimos, que una sustancia en particular se comporte como ácido o como base depende del medio que la rodea. Ya antes se describió la naturaleza anfiprótica del agua. El término **anfoterismo** es más general porque describe la capacidad de una sustancia para reaccionar como ácido o como base. El *comportamiento anfiprótico* describe casos en los que las sustancias exhiben anfoterismo, ya sea cediendo o aceptando un protón, H^+. Algunos hidróxidos metálicos *insolubles* son anfóteros, esto es, reaccionan con ácidos para formar sales y agua, pero también se disuelven y reaccionan con bases fuertes en exceso.

▶ Una sal normal (consulte la sección 10.9) no tiene átomos de H o grupos OH ionizables.

El hidróxido de aluminio es un hidróxido metálico anfótero común y su comportamiento como *base* se ilustra mediante su reacción con ácido nítrico para formar una *sal normal*. Las ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónica total y iónica neta son, respectivamente:

ecuación de unidades formulares: $$Al(OH)_3(s) + 3HNO_3(ac) \longrightarrow Al(NO_3)_3(ac) + 3H_2O(\ell)$$

ecuación iónica total: $$Al(OH)_3(s) + 3[H^+(ac) + NO_3^-(ac)] \longrightarrow [Al^{3+}(ac) + 3NO_3^-(ac)] + 3H_2O(\ell)$$

ecuación iónica neta: $$Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(\ell)$$

Tabla 10.1 Algunos hidróxidos anfóteros

Iones metálicos o de metaloides	Hidróxido anfótero insoluble	Ion complejo que se forma con un exceso de base fuerte
Be^{2+}	$Be(OH)_2$	$[Be(OH)_4]^{2-}$
Al^{3+}	$Al(OH)_3$	$[Al(OH)_4]^{-}$
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	$[Cr(OH)_4]^{-}$
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	$[Zn(OH)_4]^{2-}$
Sn^{2+}	$Sn(OH)_2$	$[Sn(OH)_3]^{-}$
Sn^{4+}	$Sn(OH)_4$	$[Sn(OH)_6]^{2-}$
Pb^{2+}	$Pb(OH)_2$	$[Pb(OH)_4]^{2-}$
As^{3+}	$As(OH)_3$	$[As(OH)_4]^{-}$
Sb^{3+}	$Sb(OH)_3$	$[Sb(OH)_4]^{-}$
Si^{4+}	$Si(OH)_4$	SiO_4^{4-} y SiO_3^{2-}
Co^{2+}	$Co(OH)_2$	$[Co(OH)_4]^{2-}$
Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	$[Cu(OH)_4]^{2-}$

Cuando se añade un exceso de solución de cualquier base fuerte, como el NaOH, al hidróxido de aluminio sólido, el $Al(OH)_3$ actúa como ácido y se disuelve; la ecuación de la reacción suele escribirse

$$\underset{\text{un ácido}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{una base}}{NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{aluminato de sodio, un compuesto soluble}}{NaAl(OH)_4(ac)}$$

► Todos los hidróxidos que tienen iones metálicos pequeños con carga grande son insolubles en agua.

Las ecuaciones iónica total y iónica neta son

$$Al(OH)_3(s) + [Na^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow [Na^+(ac) + Al(OH)_4^-(ac)]$$

$$Al(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac)$$

Otros hidróxidos metálicos anfóteros experimentan reacciones semejantes.

En la tabla 10.1 se ofrece una lista de hidróxidos anfóteros comunes; tres son hidróxidos de metaloides, As, Sb y Si, que se encuentran en la tabla periódica en la línea que divide a los metales de los no metales.

► En general, los elementos de electronegatividad intermedia forman hidróxidos anfóteros. Los de electronegatividad alta y baja forman "hidróxidos" ácidos y básicos, respectivamente.

10.7 Fuerza de los ácidos

Ácidos binarios

La facilidad de ionización de los ácidos binarios depende de 1) la facilidad con que se rompe el enlace H—X y 2) la estabilidad de los iones resultantes en solución. Consideraremos la fuerza relativa de los ácidos halohídricos del grupo 7A. El fluoruro de hidrógeno se ioniza muy poco en solución acuosa diluida.

$$HF(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + F^-(ac)$$

Sin embargo, el HCl, HBr y HI se ionizan por completo o casi por completo en solución acuosa diluida debido a que el enlace H—X es mucho más débil.

$$HX(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + X^-(ac) \qquad X = Cl,\ Br,\ I$$

El orden de la *fuerza de enlace* de los haluros de hidrógeno es

$$\text{(enlace más fuerte)} \quad HF \gg HCl > HBr > HI \quad \text{(enlace más débil)}$$

ANALICE

Un ácido *débil* puede ser muy reactivo. Por ejemplo, el HF disuelve al vidrio y a la arena; la ecuación de esta reacción con arena es

$$SiO_2(s) + 4HF(g) \longrightarrow SiF_4(g) + 2H_2O(\ell)$$

La reacción con el vidrio y otros silicatos es igual. Estas reacciones *no* tienen que ver con la fuerza ácida; ninguno de los tres ácidos halohídricos *fuertes* (HCl, HBr o HI) experimenta esta reacción.

Para entender por qué el HF es un ácido mucho más débil que los otros haluros de hidrógeno, consideraremos los factores siguientes.

1. La *diferencia de electronegatividad en el HF es de 1.9* en comparación con las de 0.9 en el HCl, 0.7 en el HBr y 0.4 en el HI (consulte la sección 7.9). Podríamos esperar que el enlace muy polar H — F del HF se ionizara con facilidad y el hecho de que el HF sea el *más débil* de estos ácidos sugiere que este efecto es de poca importancia.
2. *La fuerza de enlace es considerablemente mayor en el HF que en las otras tres moléculas*, lo cual nos indica que el enlace H — F es más difícil de romper que los enlaces H — Cl, H — Br y H — I.
3. *El ion pequeño de carga grande* F^-, *que se forma cuando se ioniza el HF, hace que aumente el ordenamiento de las moléculas de agua*, cuyo aumento es desfavorable al proceso de ionización.

▶ Se vio en el capítulo 7 (y se estudiará en más detalle en la sección 15.9), que la fuerza de enlace es función de la energía de enlace. La fuerza del enlace H — F se debe en gran parte al tamaño muy pequeño del átomo de F y a la fuerte atracción iónica entre los iones H^+ y F^-.

El resultado neto de todos los factores es que el HF es un ácido mucho más débil que los otros ácidos halohídricos: HCl, HBr y HI.

En solución acuosa diluida, los ácidos clorhídrico, bromhídrico y yodhídrico están ionizados por completo y, en apariencia, exhiben la misma fuerza ácida. La basicidad del agua es suficiente para no permitir distinguir la fuerza ácida del HCl, HBr y HI y, por lo tanto, se considera como un *solvente nivelador* de estos ácidos. No es posible determinar el orden de la fuerza ácida de estos tres ácidos en agua porque están ionizados casi en su totalidad.

Sin embargo, cuando estos compuestos se disuelven en ácido acético anhidro u otros solventes menos básicos que el agua, estos hacen posible distinguir las diferencias significativas de su fuerza ácida. El orden de la fuerza ácida que se observa es

$$HCl < HBr < HI$$

Observamos que

> el ion hidronio es el ácido más fuerte que puede existir en solución acuosa; todos los ácidos más fuertes que el $H_3O^+(ac)$ reaccionan por completo con el agua para dar $H_3O^+(ac)$ y sus bases conjugadas.

Éste es el llamado **efecto nivelador del agua**; por ejemplo, el $HClO_4$ (tabla 10.2) reacciona por completo con el agua para formar $H^+(ac)$ y $ClO_4^-(ac)$.

$$HClO_4(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_3O^+(ac) + ClO_4^-(ac)$$

En el caso de las soluciones acuosas de las bases fuertes NaOH y KOH se han efectuado observaciones semejantes y ambas están disociadas por completo en solución acuosa diluida.

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

▶ El ion amida, NH_2^-, es una base más fuerte que el OH^-.

> El ion hidróxido es la base más fuerte que puede existir en solución acuosa; las bases más fuertes que el OH^- reaccionan por completo con el H_2O para dar OH^- y sus ácidos conjugados.

NALICE

La tendencia de la fuerza de los ácidos binarios al *recorrer* un periodo (p. ej., $CH_4 < NH_3 < H_2O < HF$) no es la que se predice a partir de la tendencia de la energía de enlace y diferencia de electronegatividad. La correlación de la tendencia *vertical* no puede usarse en el caso de la tendencia *horizontal*, y esto se debe a que los compuestos de la serie "horizontal" tienen estequiometría diferente y número distinto de pares de electrones no compartidos en el átomo central.

Cuando las amidas metálicas, como la amida de sodio, $NaNH_2$, se tratan con H_2O, el ion amida, NH_2^-, reacciona por completo con H_2O para producir NH_3 y OH^-.

$$NH_2^-(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow NH_3(ac) + OH^-(ac)$$

Por lo tanto, vemos que el H_2O es un solvente nivelador de todas las bases más fuertes que el OH^-.

La fuerza ácida de los ácidos binarios de los elementos de los demás grupos de la tabla periódica exhibe la misma variación que la de los elementos del grupo 7A. El orden de la fuerza de enlace de los hidruros del grupo 6A es

$$\text{(enlaces más fuertes)} \quad H_2O \gg H_2S > H_2Se > H_2Te \quad \text{(enlaces más débiles)}$$

El enlace H — O es mucho más fuerte que el de los demás hidruros del grupo 6A. Como es de esperar, el orden de la fuerza ácida de estos hidruros es justo la inversa de la fuerza de enlace.

$$\text{(ácido más débil)} \quad H_2O \ll H_2S < H_2Se < H_2Te \quad \text{(ácido más fuerte)}$$

Tabla 10.2 Fuerza relativa de los pares ácido-base conjugados

Ácido				Base
$HClO_4$	100% ionizado en soln. ac. diluida. No hay moléculas de ácido no ionizadas.		Fuerza de la base insignificante en agua.	ClO_4^-
HI				I^-
HBr				Br^-
HCl				Cl^-
HNO_3				NO_3^-
		el ácido pierde H^+ ⟶ / ⟵ la base gana H^+		
H_3O^+	Mezcla en equilibrio de moléculas de ácido no ionizadas, base conjugada y H^+(ac).			H_2O
HF				F^-
CH_3COOH				CH_3COO^-
HCN				CN^-
NH_4^+				NH_3
H_2O			NH_2^- Reacciona por completo con H_2O para formar OH^-; no puede existir en solución acuosa.	OH^-
NH_3				NH_2^-

Aumento de la fuerza ácida (↑) — Aumento de la fuerza básica (↓)

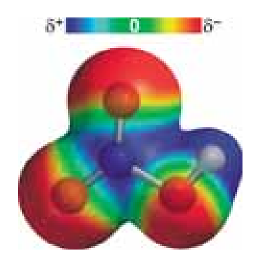
En la tabla 10.2 aparece la fuerza relativa de ácidos y bases de algunos pares ácido-base conjugados.

Ácidos ternarios

Casi todos los ácidos ternarios (con tres elementos diferentes) son *compuestos hidroxílicos de los no metales* (oxoácidos) que se ionizan para dar H^+(ac). Por lo común, la fórmula del ácido nítrico se escribe HNO_3 para destacar la presencia del átomo de hidrógeno ácido. El átomo de hidrógeno está enlazado a uno de los átomos de oxígeno, de modo que también puede escribirse como $HONO_2$ (véase el margen).

En casi todos los ácidos ternarios, el oxígeno del hidroxilo está enlazado a un no metal medianamente electronegativo. En el ácido nítrico, el nitrógeno atrae a los electrones del enlace N — OH (del hidroxilo) con más intensidad que como lo haría un elemento menos electronegativo como el sodio. El oxígeno atrae a los electrones del enlace O — H con fuerza suficiente para que el átomo de hidrógeno se ionice como H^+ y quede NO_3^-. En la gráfica de potencial de carga electrostática (margen) se muestran en azul las regiones de carga positiva en el HNO_3.

$$HNO_3(ac) \longrightarrow H^+(ac) + NO_3^-(ac)$$



Enlace que se rompe para formar H^+ y NO_3^-

Grupo hidroxilo

Consideremos los compuestos hidroxílicos de los metales; les damos el nombre de *hidróxidos* a estos compuestos porque pueden producir iones hidróxido en agua para dar soluciones básicas; el oxígeno es mucho mas electronegativo que todos los metales, como el sodio, y atrae electrones del enlace sodio-oxígeno del NaOH (una base fuerte) a tal grado que el enlace es iónico; por lo tanto, el NaOH existe en forma de iones Na^+ y OH^-, aun en estado sólido, y se disocia en iones Na^+ y OH^- cuando se disuelve en agua.

$$NaOH(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + OH^-(ac)$$

Regresando al tema de los ácidos ternarios, por lo general escribimos la fórmula del ácido sulfúrico como H_2SO_4 para destacar que es un ácido poliprótico; sin embargo, la fórmula también puede escribirse como $(HO)_2SO_2$ porque la estructura del ácido sulfúrico (véase el margen) muestra con claridad que H_2SO_4 tiene dos grupos O — H enlazados al átomo de azufre; como los enlaces O — H se rompen con más facilidad que los enlaces S — O, el ácido sulfúrico se ioniza como ácido.

$$\text{Etapa 1:} \quad H_2SO_4(ac) \longrightarrow H^+(ac) + HSO_4^-(ac)$$
$$\text{Etapa 2:} \quad HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

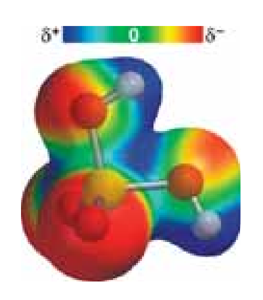
La primera etapa de ionización del H_2SO_4 es completa en solución acuosa diluida; la segunda etapa es casi completa en soluciones muy diluidas. La primera etapa de ionización de un ácido

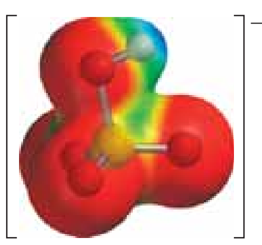
▶ Se dice que el ácido sulfúrico es un **ácido poliprótico** porque tiene más de un átomo de hidrógeno ionizable por molécula; es el único ácido poliprótico *común* que también es ácido fuerte.

poliprótico siempre tiene lugar en mayor grado que el segundo paso debido a que es más fácil eliminar un protón de una molécula de un ácido neutro que de un anión con carga negativa.

El ácido sulfuroso, H_2SO_3, es un ácido poliprótico y se compone de los mismos elementos que el H_2SO_4, pero con un átomo de oxígeno electronegativo capaz de aceptar electrones menos. Lo anterior hace que el H_2SO_3 sea un ácido más débil, lo cual nos indica que los enlaces H — O del H_2SO_3 son más fuertes que en el H_2SO_4.

Si comparamos la fuerza ácida del ácido nítrico, HNO_3, con la del ácido nitroso, HNO_2, nos encontramos que el HNO_3 es un ácido mucho más fuerte que el HNO_2.





Gráficas de potencial de carga electrostática del H_2SO_4 (*arriba*) y del HSO_4^- (*abajo*) donde se muestra la disminución de la carga positiva (*azul*) del átomo de hidrógeno del anión HSO_4^-; esto tiene relación directa con la disminución de la acidez del HSO_4^- en comparación con la del H_2SO_4.

> La fuerza ácida de casi todos los ácidos ternarios que tienen el mismo elemento central aumenta con el incremento del estado de oxidación del elemento central y con el incremento del número de átomos de oxígeno.

El orden del incremento de la fuerza ácida siguiente es típico.

$$H_2SO_3 < H_2SO_4$$
$$HNO_2 < HNO_3$$
$$HClO < HClO_2 < HClO_3 < HClO_4$$

(los ácidos más fuertes aparecen a la derecha)

HOCl (o HClO) | $HClO_2$ | $HClO_3$ | $HClO_4$

> En casi todos los ácidos ternarios que tienen elementos distintos del mismo grupo de la tabla periódica, con el mismo estado de oxidación, la fuerza ácida aumenta con el incremento de la electronegatividad del elemento central.

$$H_2SeO_4 < H_2SO_4 \qquad H_2SeO_3 < H_2SO_3$$
$$H_3PO_4 < HNO_3$$
$$HBrO_4 < HClO_4 \qquad HBrO_3 < HClO_3$$

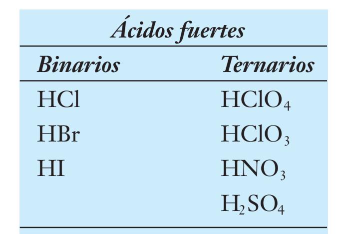
Contrario a lo que podríamos esperar, el H_3PO_3 es un ácido más fuerte que el HNO_2, por lo que debemos tener cuidado cuando comparemos ácidos de *estructura semejante*; por ejemplo, el H_3PO_2, que tiene dos átomos de H enlazados al átomo de P, es un ácido más fuerte que el H_3PO_3, que tiene un átomo de H enlazado al átomo de P. El H_3PO_3 es un ácido más fuerte que el H_3PO_4, el cual no tiene átomos de H enlazados al átomo de P.

$$H_3PO_2 \quad > \quad H_3PO_3 \quad > \quad H_3PO_4$$

H—P(=O)(—O—H)—H > H—P(=O)(—O—H)—O—H > H—O—P(=O)(—O—H)—O—H

A NALICE

En *casi todos* los ácidos inorgánicos ternarios, todos los átomos de H están enlazados a O; sin embargo, es muy importante verificar su estructura antes de compararlos. Los ácidos ternarios que contienen fósforo son más complicados y pueden presentar ambos enlaces P — H y O — H.



Ácidos fuertes	
Binarios	***Ternarios***
HCl	$HClO_4$
HBr	$HClO_3$
HI	HNO_3
	H_2SO_4

10.8 Reacciones ácido-base en solución acuosa

En la sección 6.9.1 introdujimos las reacciones ácido-base clásicas y definimos la neutralización como la reacción de un ácido con una base para formar una sal y (en muchos casos) agua. Casi todas las *sales* son compuestos iónicos formados por un catión diferente del H^+ y un anión diferente de OH^- u O^{2-}; los *ácidos fuertes* comunes y las *bases fuertes* comunes aparecen en el margen de las páginas 358-359. Todos los demás ácidos comunes se consideran débiles. Los otros hidróxidos metálicos comunes (bases) son insolubles (o sólo ligeramente solubles) en agua.

Bases fuertes	
LiOH	
NaOH	
KOH	$Ca(OH)_2$
RbOH	$Sr(OH)_2$
CsOH	$Ba(OH)_2$

Todas las reacciones de neutralización ácido-base de Arrhenius y de Brønsted-Lowry tienen algo en común.

Las reacciones de neutralización involucran la reacción de un ácido y una base para formar una sal que contiene al catión característico de la base y al anión característico del ácido; también es común la formación de agua.

Esto está indicado en la ecuación de unidades formulares; sin embargo, la forma general de la ecuación iónica neta es distinta para diferentes reacciones ácido-base. Las ecuaciones iónicas netas dependen de la solubilidad y grado de ionización o disociación de cada reactivo y producto.

En la escritura de ecuaciones iónicas, siempre escribimos la fórmula de la forma predominante de los compuestos en solución acuosa o en contacto con ella. Para escribir ecuaciones iónicas a partir de las ecuaciones de unidades formulares es necesario conocer los ácidos y bases fuertes, así como la generalización sobre la solubilidad de los compuestos inorgánicos. Para esto revise las secciones 6.1 y 6.2 y estudie con detenimiento también las tablas 6.4 y 6.5, pues en ellas se resume mucha información que utilizará de nuevo.

En las secciones 6.1 y 6.9.1 examinamos algunas reacciones de ácidos fuertes con bases fuertes para dar sales solubles; presentemos un ejemplo adicional. El ácido perclórico, $HClO_4$, reacciona con el hidróxido de sodio para dar perclorato de sodio, $NaClO_4$: una sal soluble.

$$HClO_4(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaClO_4(ac) + H_2O(\ell)$$

La ecuación iónica total de esta reacción es

$$[H^+(ac) + ClO_4^-(ac)] + [Na^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow [Na^+(ac) + ClO_4^-(ac)] + H_2O(\ell)$$

▶ Esto se considera igual que $H_3O^+ + OH^- \longrightarrow 2H_2O$

Si eliminamos los iones espectadores, Na^+ y ClO_4^-, obtenemos la ecuación iónica neta

$$H^+(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Ésta es la ecuación iónica neta de la reacción de todos los ácidos fuertes con bases fuertes para dar sales solubles y agua.

Muchos ácidos débiles reaccionan con bases fuertes para formar sales solubles y agua; por ejemplo, el ácido acético, CH_3COOH, reacciona con hidróxido de sodio, NaOH, para dar acetato de sodio, $NaCH_3COO$.

▶ El anión acetato posee la siguiente estructura:

$$^{-}O-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-CH_3$$

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCH_3COO(ac) + H_2O(\ell)$$

La ecuación iónica total de esta reacción es

$$CH_3COOH(ac) + [Na^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow [Na^+(ac) + CH_3COO^-(ac)] + H_2O(\ell)$$

La eliminación de Na^+ de ambos miembros da la ecuación iónica neta

$$CH_3COOH(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow CH_3COO^-(ac) + H_2O(\ell)$$

En términos generales, la reacción de un *ácido monoprótico débil* con una *base fuerte* para formar una *sal soluble* puede representarse como

$$HA(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow A^-(ac) + H_2O(\ell) \qquad \text{(ecuación iónica neta)}$$

▶ Los ácidos monopróticos tienen uno, los ácidos dipróticos dos y los ácidos tripróticos tienen tres átomos de hidrógeno ácido (ionizables) por unidad formular. Los ácidos polipróticos (aquellos que poseen más de un átomo de hidrógeno ionizable) se estudian en detalle en el capítulo 18.

La reacción de un ácido fuerte con una base fuerte para dar una sal soluble y la de un ácido débil con una base fuerte para formar una sal soluble se mencionaron con anterioridad. Se pueden escribir ecuaciones semejantes de 1) reacciones de un ácido débil con una base fuerte para dar una sal insoluble y agua, 2) reacciones de un ácido débil con una base fuerte para dar una sal insoluble y agua, 3) reacciones de un ácido fuerte con una base débil para dar una sal soluble y 4) reacciones de un ácido débil con una base débil para dar una sal soluble. No hay ejemplos comunes de reacciones de una base débil con ya sea un ácido fuerte o débil de Brønsted-Lowry que produzcan una sal insoluble. Cada uno de los seis tipos de reacciones puede representarse, en términos generales, mediante su ecuación iónica neta única.

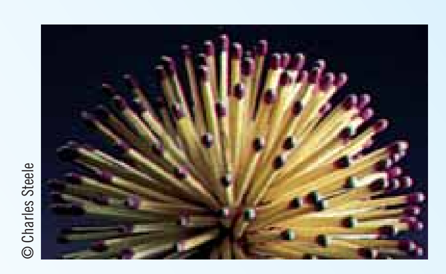
Sales de ácidos ternarios cotidianos

Puede haber encontrado algunas sales de ácidos ternarios sin que se haya enterado; por ejemplo, puede ingerir hierro en forma de sulfato de hierro(II), $FeSO_4$, o de fosfato de hierro(II), $Fe_3(PO_4)_2$, en los cereales y pan que ingiere en el desayuno; el calcio de estos alimentos suele agregarse en forma de carbonato de calcio, $CaCO_3$. Las frutas y vegetales conservan su frescura porque les han aplicado sulfito de sodio, Na_2SO_3 y sulfito ácido de sodio, Na_2SO_3. En los restaurantes también se utilizan ambos sulfitos para mantener las barras de ensaladas más apetitosas. El tono rojo de la carne fresca se conserva por mucho más tiempo mediante los aditivos nitrato de sodio, $NaNO_3$, y nitrito de sodio, $NaNO_2$; el fosfato de sodio, Na_3PO_4, se usa para evitar el sabor de los iones metálicos y controlar la acidez de algunos productos enlatados.

Muchas sales de los ácidos ternarios se emplean en medicina. El carbonato de litio, Li_2CO_3, se ha utilizado con éxito para combatir el retraso mental grave. El carbonato de litio también se ha utilizado en el tratamiento de manías, depresiones, alcoholismo y esquizofrenia. El sulfato de magnesio, $MgSO_4$, a veces ayuda a evitar convulsiones durante el embarazo, así como para reducir la solubilidad del sulfato de bario tóxico en preparaciones administradas en forma interna antes de tomar placas de rayos X del tracto gastrointestinal.

Otras sales que puede encontrar en el hogar son el clorato de potasio, $KClO_3$, en los cerillos como agente oxidante y fuente de oxígeno; el hipoclorito de sodio, NaClO, en blanqueadores y preparaciones para eliminar el moho; y el carbonato de amonio, $(NH_4)_2CO_3$, el ingrediente principal de las sales aromáticas.

La caliza y el mármol son formas de carbonato de calcio; el yeso y el yeso blanco son en esencia sulfato de calcio, $CaSO_4$. Los fuegos artificiales toman sus colores brillantes por las sales como el nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$, que imparte un color verde; el carbonato de estroncio, $SrCO_3$, que da un color rojo; y el sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, que produce un color azul. Si por accidente los fuegos artificiales comienzan a arder, el fosfato de amonio, $(NH_4)_3PO_4$, el carbonato ácido de sodio, $NaHCO_3$, y el carbonato ácido de potasio, $KHCO_3$, de un extintor ABC de polvo seco lo ayudarán a resolver el problema.


© Charles Steele

Las cabezas de los cerillos de tipo "raspa dondequiera" tienen trisulfuro de tetrafósforo, fósforo rojo y clorato de potasio. La fricción convierte la energía cinética en calor, el cual inicia una reacción espontánea.

$$P_4S_3(s) + 8O_2 \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 3SO_2(g)$$

La descomposición térmica del $KClO_3$ aporta más oxígeno en esta reacción.

Ronald DeLorenzo

Middle Georgia College

▶ Cuando todo el H^+ de un ácido *y* todos los OH^- de una base han reaccionado, decimos que ha habido una neutralización *completa*.

Ejemplo 10.2 Ecuaciones de reacciones ácido-base

Escriba ecuaciones *a*) de unidades formulares, *b*) iónica total y *c*) iónica neta de la neutralización completa del ácido fosfórico, H_3PO_4, con hidróxido de potasio, KOH.

Estrategia

a) La sal que se forma en la reacción contiene al catión de la base, K^+, y al anión fosfato, PO_4^{3-} del ácido. La sal es K_3PO_4.

b) El H_3PO_4 es un ácido débil y no se escribe en forma iónica. El KOH es una base fuerte, de modo que se escribe en forma iónica. El K_3PO_4 es una *sal soluble* y, por lo tanto, se escribe en forma iónica.

c) Los iones espectadores se cancelan para obtener la ecuación iónica neta.

Respuesta

a) $H_3PO_4(ac) + 3KOH(ac) \longrightarrow K_3PO_4(ac) + 3H_2O(\ell)$

b) $H_3PO_4(ac) + 3[K^+(ac) + OH^-(ac)] \longrightarrow [3K^+(ac) + PO_4^{3-}(ac)] + 3H_2O(\ell)$

c) $H_3PO_4(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow PO_4^{3-}(ac) + 3H_2O(\ell)$

Ahora debe resolver el ejercicio 50.

Ejemplo 10.3 Ecuaciones de reacciones ácido-base

Escriba las ecuaciones *a*) de unidades formulares, *b*) iónica total y *c*) iónica neta de la neutralización completa del amoniaco acuoso con ácido nítrico.

Estrategia

a) La sal que se forma en la reacción contiene al catión de la base, NH_4^+, y al anión del ácido, NO_3^-; la sal es NH_4NO_3.

b) El HNO_3 es un ácido fuerte y lo escribimos en forma iónica; el amoniaco es una base débil. El NH_4NO_3 es una sal soluble que se disocia por completo y la escribimos en forma iónica.

c) Cancelamos los iones espectadores, NO_3^-, y obtenemos la ecuación iónica neta.

Respuesta

a) $HNO_3(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4NO_3(ac)$

b) $[H^+(ac) + NO_3^-(ac)] + NH_3(ac) \longrightarrow [NH_4^+(ac) + NO_3^-(ac)]$

c) $H^+(ac) + NH_3(ac) \longrightarrow NH_4^+(ac)$

Ahora debe resolver el ejercicio 52.

▶ En las reacciones de neutralización de amoniaco, NH_3, se forman sales pero no agua.

© Charles D. Winters

El cloruro de amonio (NH_4Cl) es una sal blanca formada por la reacción de la base amoniaco (NH_3) y ácido clorhídrico (HCl). Al calentar NH_4Cl en una cuchara se producen vapores de HCl y NH_3 que reaccionan de nuevo sobre la cuchara y producen "humo" blanco de NH_4Cl.

Ejemplo 10.4 Preparación de sales

Escriba la ecuación de unidades formulares de la reacción de un ácido y una base en la que se formen las sales siguientes: *a*) Na_3PO_4, *b*) $Ca(ClO_3)_2$, *c*) $MgSO_4$.

Estrategia

a) La sal contiene los iones Na^+ y PO_4^{3-}; el Na^+ es el catión de una base fuerte, NaOH; el PO_4^{3-} es el anión de un ácido débil, H_3PO_4; por lo tanto, en la reacción de NaOH con H_3PO_4 se debe formar la sal deseada más agua.

b) El catión, $Ca_2{}^+$, es el de la base fuerte, $Ca(OH)_2$; el anión, ClO_3^-, proviene del ácido fuerte, $HClO_3$. En la reacción de $Ca(OH)_2$ y $HClO_3$ se producirá agua y la sal deseada.

c) El $MgSO_4$ es la sal que se forma cuando reaccionan $Mg(OH)_2(s)$ y $H_2SO_4(ac)$.

Respuesta

a) $H_3PO_4(ac) + 3NaOH(ac) \longrightarrow Na_3PO_4(ac) + 3H_2O(\ell)$

b) $2HClO_3(ac) + Ca(OH)_2(ac) \longrightarrow Ca(ClO_3)_2(ac) + 2H_2O(\ell)$

c) $H_2SO_4(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgSO_4(ac) + 2H_2O(\ell)$

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

10.9 Sales ácidas y sales básicas

Hasta este momento hemos examinado las reacciones ácido-base en las que se mezclan cantidades estequiométricas de ácidos y bases de Arrhenius; en estas reacciones se forman *sales normales* y, como su nombre lo indica, las **sales normales** no tienen átomos de H o grupos OH ionizables. En la neutralización *completa* del ácido fosfórico, H_3PO_4, con hidróxido de sodio, NaOH, se forma la sal normal, Na_3PO_4, y la ecuación de esta neutralización completa es

$$\underset{1\ \text{mol}}{H_3PO_4(ac)} + \underset{3\ \text{moles}}{3NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\text{fosfato de sodio, una sal normal}}{Na_3PO_4(ac)} + 3H_2O(\ell)$$

Si una cantidad de base menor a la estequiométrica reacciona con un ácido *poliprótico*, la sal que resulta se clasifica como **sal ácida**, debido a que puede neutralizar cantidades adicionales de base.

© Charles D. Winters

El carbonato ácido de sodio (bicarbonato de sodio) es el ejemplo más conocido de una sal ácida. Con él pueden neutralizarse bases fuertes, pero sus soluciones acuosas son ligeramente básicas, como lo muestra el color azul del indicador azul de bromotimol. El $NaHCO_3$ (bicarbonato de sodio) es muy útil para neutralizar salpicaduras de ácidos o bases debido a su capacidad para reaccionar tanto con ácidos como con bases fuertes. En muchos laboratorios de química hay recipientes con $NaHCO_3$ para este fin.

NALICE

Recuerde que las sales ácidas y básicas no necesariamente forman soluciones ácidas o básicas, respectivamente. Las palabras "ácida" y "básica" se refieren a su capacidad para reaccionar con ácidos fuertes (sales básicas) y bases fuertes (sales ácidas). También suelen reaccionar tanto con ácidos como con bases (p. ej., $NaHCO_3$), pero comúnmente se les asigna el nombre por su reacción química fundamental como ácido o como base.

$$\underset{\text{1 mol}}{H_3PO_4(ac)} + \underset{\text{1 mol}}{NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\substack{\text{fosfato diácido de sodio,}\\ \text{una sal ácida}}}{NaH_2PO_4(ac)} + H_2O(\ell)$$

$$\underset{\text{1 mol}}{H_3PO_4(ac)} + \underset{\text{2 moles}}{2NaOH(ac)} \longrightarrow \underset{\substack{\text{fosfato ácido de sodio,}\\ \text{una sal ácida}}}{Na_2HPO_4(ac)} + 2H_2O(\ell)$$

La reacción del ácido fosfórico, H_3PO_4, un ácido débil, con bases fuertes puede producir las tres sales que se mostraron en las ecuaciones precedentes, dependiendo de la cantidad relativa de ácido y base que se usen. Las sales ácidas, NaH_2PO_4 y Na_2HPO_4, pueden seguir reaccionando con más bases como el NaOH.

$$NaH_2PO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Na_3PO_4(ac) + 2H_2O(\ell)$$

$$Na_2HPO\ (ac) + NaOH(ac) \longrightarrow Na_3PO_4(ac) + H_2O(\ell)$$

Hay muchos ejemplos más de sales ácidas. El carbonato ácido de sodio, $NaHCO_3$, que por lo común se le llama bicarbonato de sodio, se clasifica como sal ácida; sin embargo, la sal ácida de un ácido en extremo débil —ácido carbónico, H_2CO_3— y las soluciones de bicarbonato de sodio son ligeramente básicas, como lo son las soluciones de sales de otros ácidos muy débiles.

Las bases polihidróxicas (bases que tienen más de un OH por unidad formular) reaccionan con cantidades estequiométricas de ácidos para formar sales normales.

$$\underset{\text{1 mol}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{3 moles}}{3HCl(ac)} \longrightarrow \underset{\substack{\text{cloruro de aluminio,}\\ \text{una sal normal}}}{AlCl_3(ac)} + 3H_2O(\ell)$$

En las reacciones de las bases *polihidróxicas* con cantidades de ácido menores que la estequiométrica se forman **sales básicas**, esto es, sales que tienen grupos OH que no han reaccionado; por ejemplo, en la reacción del hidróxido de aluminio con ácido clorhídrico pueden producirse dos sales básicas distintas:

$$\underset{\text{1 mol}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{1 mol}}{HCl(ac)} \longrightarrow \underset{\substack{\text{dihidróxido cloruro de aluminio,}\\ \text{una sal básica}}}{Al(OH)_2Cl(s)} + H_2O(\ell)$$

$$\underset{\text{1 mol}}{Al(OH)_3(s)} + \underset{\text{2 moles}}{2HCl(ac)} \longrightarrow \underset{\substack{\text{hidróxido dicloruro de aluminio,}\\ \text{una sal básica}}}{Al(OH)Cl_2(s)} + 2H_2O(\ell)$$

© George Stanley

Estas sales básicas de aluminio reciben el nombre de "clorhidrato de aluminio" y son componentes de algunos antitranspirantes.

Las soluciones acuosas de las sales básicas no necesariamente son básicas; sin embargo, pueden neutralizar a ácidos, como

$$Al(OH)_2Cl + 2HCl \longrightarrow AlCl_3 + 2H_2O$$

Las sales mas básicas son bastante insolubles en agua.

10.10 Teoría de Lewis

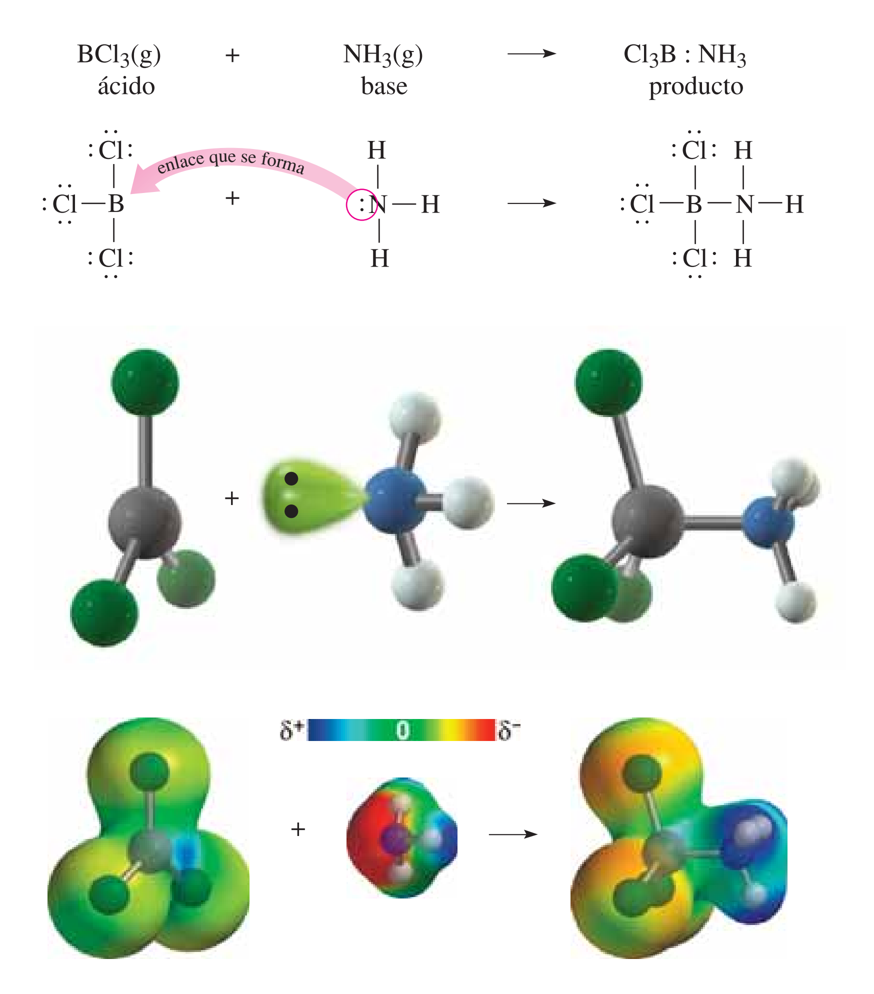
En 1923, el profesor G. N. Lewis (1875-1946) presentó la teoría más completa de las teorías ácido-base clásicas; a continuación se dan las definiciones de Lewis.

▶ Éste es el mismo Lewis que hizo muchas contribuciones a nuestra comprensión del enlace químico.

> Un **ácido** es toda especie que puede aceptar en forma compartida un par de electrones, y una **base** es toda especie que puede compartir o donar uno o más pares de electrones de electrones no compartidos.

Los ácidos de Lewis poseen orbitales de valencia vacíos de bajo nivel que fácilmente pueden interactuar con pares no compartidos de otros átomos (base de Lewis) llevándolos hacia una configuración electrónica de capa cerrada. Estas definiciones *no* especifican que un par de electrones no compartidos deba transferirse de un átomo a otro, sólo que un par de electrones, que reside originalmente en un átomo (la base de Lewis), debe estar compartido con la base de Lewis. La *neutralización* se define como la formación de un **enlace covalente coordinado** (o **dativo**), lo cual genera un **enlace covalente** en el cual un átomo o ion (base de Lewis) aporta ambos electrones.

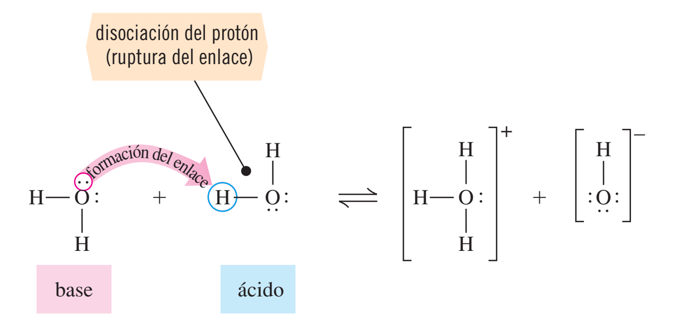
La reacción de tricloruro de boro con amoniaco es una reacción típica ácido-base de Lewis; la teoría de Lewis es lo suficientemente general que engloba a *todas* las reacciones ácido base de las demás teorías, además de otras reacciones como las de formación de complejos metálicos (consulte el capítulo 25).



▶ En el BCl_3, el boro tiene un orbital vacío y sólo 6 electrones de valencia. Cuando el nitrógeno comparte con el boro su par de electrones no compartidos, el átomo de boro ocupa su octeto de electrones. Algunas veces los químicos indican el enlace covalente o dativo con una flecha para acentuar la donación de un par de electrones no compartidos de una base de Lewis a un ácido de Lewis.

$Cl_3B \leftarrow NH_3$

La autoionización del agua (consulte la sección 10.5) se describió en términos de la teoría de Brønsted-Lowry y, en la terminología de Lewis, ésta también es una reacción ácido-base. Cuando una base acepta un protón, H^+, se forma un enlace covalente coordinado (dativo).



► Casi todos los complejos de metales de transición (consulte el capítulo 25) forman enlaces por donación de pares de electrones disponibles de los átomos o moléculas circundantes a los orbitales vacíos del átomo metálico.

En teoría, toda especie que tiene un par de electrones no compartido puede actuar como base. En efecto, casi todos los iones y moléculas que tienen pares de electrones no compartidos experimentan algunas reacciones en las que comparten sus pares de electrones con átomos o moleculas que tienen orbitales vacíos de baja energía. Por el contrario, muchos ácidos de Lewis tienen sólo seis electrones en el nivel de energía ocupado más alto del elemento central. Estos reaccionan aceptando en forma compartida un par de electrones adicional de una base de Lewis. Muchos compuestos de los elementos del grupo 3A son ácidos de Lewis, como lo ejemplifica la reacción del tricloruro de boro con amoniaco, que acaba de presentarse.

El cloruro de aluminio anhidro, $AlCl_3$, es un ácido de Lewis común que se usa para catalizar muchas reacciones orgánicas. Por ejemplo, el $AlCl_3$ actúa como ácido de Lewis cuando se disuelve en ácido clorhídrico para dar una solución que contiene iones $AlCl_4^-$.

$$\underset{\text{ácido}}{AlCl_3(s)} + \underset{\text{base}}{Cl^-(ac)} \longrightarrow \underset{\text{producto}}{AlCl_4^-(ac)}$$

Al tiene hibridación sp^2 — Al tiene hibridación sp^3

$$:\ddot{Cl}-Al(Cl)_2 + :\ddot{Cl}:^- \longrightarrow [AlCl_4]^-$$

$$AlCl_3 + Cl^- \longrightarrow [AlCl_4]^-$$

Otros iones y moléculas se comportan como ácidos de Lewis por expansión de la capa de valencia del elemento central, comúnmente a través del uso del siguiente nivel de arriba de orbitales *d* vacíos. El cloruro de estaño(IV) anhidro es un líquido incoloro que también suele usarse como catalizador del ácido de Lewis. Éste puede aceptar dos pares de electrones adicionales en forma compartida, como lo ejemplifica su reacción con ácido clorhídrico.

$$\underset{\text{ácido}}{SnCl_4(\ell)} + \underset{\text{base}}{2Cl^-(ac)} \longrightarrow SnCl_6^{2-}(ac)$$

Muchas reacciones orgánicas o biológicas son reacciones ácido-base que no se ajustan a las teorías de Arrhenius o de Brønsted-Lowry. Los químicos experimentados encuentran muy útil la teoría de Lewis, pues abarca a muchas otras reacciones químicas.

$$SnCl_4 + 2\,:\!Cl\!:^- \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$$

El Sn tiene hibridación *sp*³ (tetraédrica)

El Sn tiene hibridación *sp*³*d*² (octaédrica)

▶ El término *volátil* describe a un líquido o solución de la cual uno de sus componentes se evapora fácilmente.

Sugerencia para resolver problemas ¿Qué teoría ácido-base debe utilizar?

Recuerde lo siguiente:

1. Los ácidos y bases de Arrhenius también son ácidos y bases de Brønsted-Lowry; lo contrario no es cierto.
2. Los ácidos y bases de Brønsted-Lowry también son ácidos y bases de Lewis; lo contrario no es cierto.
3. Por lo general preferimos las teorías de Arrhenius o de Brønsted-Lowry cuando está presente el agua u otro solvente prótico.
4. Aunque la teoría de Lewis puede usarse para explicar las propiedades ácido-base de algunas especies en solventes próticos, el uso más importante de la teoría de Lewis es en reacciones ácido-base de muchos solventes no acuosos y en los complejos de metales de transición.

10.11 Preparación de ácidos

Los ácidos binarios pueden prepararse por combinación de los elementos adecuados con hidrógeno (consulte la sección 5.8).

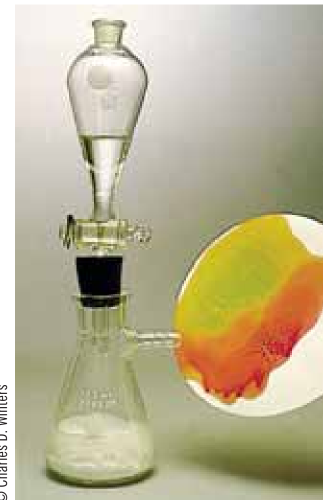
Por lo general se preparan pequeñas cantidades de haluros de hidrógeno (sus soluciones reciben el nombre de ácidos halohídricos) y otros ácidos volátiles al agregar ácidos no volátiles a las sales adecuadas. (Los ácidos sulfúrico y fosfórico se clasifican como *ácidos no volátiles* pues sus puntos de ebullición son mucho más elevados que los de otros ácidos comunes.) En la reacción del ácido sulfúrico concentrado con fluoruro de sodio y cloruro de sodio sólidos se forman fluoruro de hidrógeno y cloruro de hidrógeno gaseosos, respectivamente.

$$H_2SO_4(\ell) + NaF(s) \longrightarrow NaHSO_4(s) + HF(g)$$

ácido sulfúrico (p. e. = 336 °C); fluoruro de sodio; sulfato ácido de sodio; fluoruro de hidrógeno (p. e. = 19.6 °C)

$$H_2SO_4(\ell) + NaCl(s) \longrightarrow NaHSO_4(s) + HCl(g)$$

cloruro de sodio; cloruro de hidrógeno (p. e. = −84.9 °C)



© Charles D. Winters

El ácido volátil HCl puede prepararse por goteo de H_2SO_4 concentrado sobre NaCl sólido y se libera HCl gaseoso. El HCl(g) se disuelve en el agua con la que se humedece un trozo de papel filtro; el color amarillo del indicador rojo de metilo —agregado al papel filtro humedecido— se vuelve rojo, esto es, el color del indicador en solución ácida.

Debido a que el ácido sulfúrico concentrado es un agente oxidante bastante fuerte, no puede utilizarse en la preparación de bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno; en su lugar, se forman los halógenos libres. El ácido fosfórico, un ácido no oxidante, se hace gotear sobre bromuro de sodio o yoduro de sodio sólidos para producir bromuro de hidrógeno o yoduro de hidrógeno, como se muestra en las reacciones siguientes:

$$H_3PO_4(\ell) + NaBr(s) \xrightarrow{\text{calor}} NaH_2PO_4(s) + HBr(g)$$

ácido fosfórico, p. e. = 158 °C; bromuro de sodio; fosfato diácido de sodio; bromuro de hidrógeno, p. e. = −67.0 °C

$$H_3PO_4(\ell) + NaI(s) \xrightarrow{\text{calor}} NaH_2PO_4(s) + HI(g)$$

yoduro de sodio; yoduro de hidrógeno, p. e. = −35 °C

Este tipo de reacción puede generalizarse como

ácido no volátil + sal de ácido volátil ⟶ sal de ácido no volátil + ácido volátil

La solución de ácido dicrómico, $H_2Cr_2O_7$, es de color rojo oscuro.

© James W. Morgenthaler

El disolver los haluros de hidrógeno gaseosos en agua produce al ácido halohídrico correspondiente.

En la sección 5.9, parte 2, se vio que muchos óxidos no metálicos, llamados anhídridos ácidos, reaccionan con agua para formar *ácidos ternarios*, sin que cambie el número de oxidación; por ejemplo, el heptóxido de dicloro (anhídrido perclórico), Cl_2O_7, forma ácido perclórico cuando se disuelve en agua.

$$\overset{+7}{Cl_2O_7(\ell)} + H_2O(\ell) \longrightarrow 2[H^+(ac) + \overset{+7}{ClO_4^-}(ac)]$$

Algunos *óxidos de los metales de transición de número de oxidación elevado* son óxidos ácidos; es decir, se disuelven en agua para dar soluciones de ácidos ternarios. El oxido de manganeso(VII) (anhídrido permangánico, Mn_2O_7) y el óxido de cromo(VI), CrO_3, son los ejemplos más comunes.

$$\overset{+7}{Mn_2O_7(\ell)} + H_2O(\ell) \longrightarrow 2[H^+(ac) + \overset{+7}{MnO_4^-}(ac)]$$

óxido de manganeso (VII); ácido permangánico

$$\overset{+6}{2CrO_3(s)} + H_2O(\ell) \longrightarrow [2H^+(ac) + \overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}}(ac)]$$

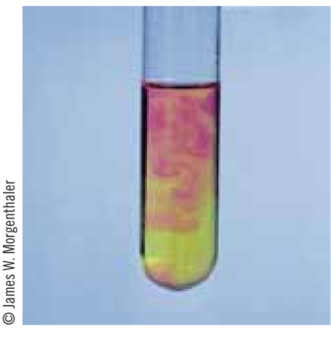
óxido de cromo (VI); ácido dicrómico

Ni el ácido permangánico ni el ácido dicrómico se han aislado en forma pura; se conocen muy bien muchas de sus sales.

Los haluros y oxihaluros de algunos no metales se hidrolizan (reaccionan con el agua) para dar dos ácidos: un ácido halohídrico (binario) y un oxiácido (ternario) del no metal. Los trihaluros de fósforo reaccionan con el agua para producir los ácidos halohídricos correspondientes y ácido fosforoso, un ácido diprótico débil, en tanto que los pentahaluros de fósforo dan ácido fosfórico y el ácido halohídrico correspondiente. Los floruros de fósforo son la única excepción a esta tendencia de reactividad. El enlace P — F es generalmente muy estable como para reaccionar con agua en condiciones medias o moderadas.

$$\overset{+3}{PX_3} + 3H_2O(\ell) \longrightarrow \overset{+3}{H_3PO_3}(ac) + 3HX(ac)$$

$$\overset{+5}{PX_5} + 4H_2O(\ell) \longrightarrow \overset{+5}{H_3PO_4}(ac) + 5HX(ac)$$



A un poco de agua que contiene el indicador anaranjado de metilo, se le agrega una gota de PCl_3. Conforme el PCl_3 reacciona con el agua para formar HCl y H_3PO_3, el color del indicador cambia a rojo, su color en solución ácida.

© James W. Morgenthaler

En estas reacciones no cambia el número de oxidación. Podemos mencionar las reacciones del PCl_3 y del PCl_5 con H_2O como ejemplos.

$$\overset{+3}{PCl_3}(\ell) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow \overset{+3}{H_3PO_3}(ac) + 3[H^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

tricloruro de fósforo; ácido fosforoso

$$\overset{+5}{PCl_5}(s) + 4H_2O(\ell) \longrightarrow \overset{+5}{H_3PO_4}(ac) + 5[H^+(ac) + Cl^-(ac)]$$

pentacloruro de fósforo; ácido fosfórico

TÉRMINOS CLAVE

Ácido (de Arrhenius o de Brønsted-Lowry) Sustancia que produce iones H^+(ac) en solución acuosa. Los ácidos fuertes se ionizan por completo o casi por completo en solución acuosa diluida; los ácidos débiles se ionizan muy poco.

Ácido de Brønsted-Lowry Especie que dona protones.

Ácido de Lewis Toda especie que puede aceptar un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

Ácido poliprótico Ácido que posee más de un átomo de H ionizable por unidad formular.

Ácido prótico Un ácido de Arrhenius o de Brønsted-Lowry.

Ácido ternario Ácido que tiene tres elementos, por lo general H, O y otro no metal.

Anfiprotismo Capacidad de una sustancia para exhibir anfoterismo aceptando o donando protones.

Anfoterismo Capacidad de una sustancia para actuar como ácido o como base.

Anhídrido ácido Óxido de un no metal que reacciona con agua para formar un ácido.

Anhídrido básico Óxido de un metal que reacciona con agua para formar una base.

Anhidro Sin agua.

Autoionización Reacción de ionización entre moléculas idénticas.

Base (de Arrhenius) Sustancia que produce iones OH^-(ac) en solución acuosa; las bases fuertes son solubles en agua y se *disocian* por completo. Las bases débiles sólo se ionizan muy poco.

Base de Brønsted-Lowry Especie que acepta protones.

Base de Lewis Toda especie que puede ceder un par de electrones para formar un enlace covalente coordinado.

Compuesto ternario Compuesto formado por tres elementos diferentes.

Disociación En solución acuosa, proceso en el cual un *compuesto iónico sólido* se separa en sus iones.

Ecuación de unidad formular Ecuación química en la que todos los compuestos se representan mediante formulas completas.

Ecuación iónica neta Ecuación que resulta de cancelar iones espectadores y eliminar corchetes de una ecuación iónica total.

Ecuación iónica total Ecuación de una reacción química que se escribe para mostrar la forma predominante de todas las especies presentes en solución acuosa o en contacto con el agua.

Efecto nivelador Efecto mediante el cual todos los ácidos más fuertes que el ácido característico del solvente reaccionan con el solvente para producir ese ácido; en el caso de las bases se aplica un enunciado semejante. El ácido más fuerte (base) que puede existir en un solvente dado es el ácido (base) característico de ese solvente.

Electrolito Sustancia cuya solución acuosa conduce la electricidad.

Electrolito débil Sustancia que conduce deficientemente la electricidad en solución acuosa diluida.

Electrolito fuerte Sustancia que es buena conductora de la electricidad en solución acuosa diluida.

Enlace covalente coordinado Enlace covalente en el cual la misma especie aporta el par de electrones que se comparte en el enlace entre un ácido de Lewis y una base de Lewis.

Enlace dativo Véase *Enlace covalente coordinado*.

Hidruro Compuesto binario de hidrógeno.

Ion hidronio H_3O^+, representación común del ion hidrógeno hidratado.

Iones espectadores Iones en solución que no participan en una reacción química.

Ionización En solución acuosa, proceso en el cual un compuesto *molecular* reacciona con el agua para formar iones.

Neutralización Reacción de un ácido con una base para dar una sal y, por lo general, agua; comúnmente, reacción de iones hidrógeno con iones hidróxido para formar moléculas de agua.

No electrolito Sustancia cuyas soluciones acuosas no conducen la electricidad.

Par ácido-base conjugado En la terminología de Brønsted-Lowry, un reactivo y un producto cuya diferencia es un protón, H^+.

Sal Compuesto que tiene un catión diferente de H^+ o un anión diferente de OH^- u O^{2-}.

Sal ácida Sal que contiene un átomo de hidrógeno ionizable; no produce necesariamente soluciones ácidas.

Sal básica Sal que tiene un grupo OH básico.

Sal normal Sal que no tiene átomos de H o grupos OH ionizables.

Teoría de Brønsted-Lowry Descripción de un ácido como donador de protones y de una base como aceptora de protones; también conocida como *teoría de Brønsted.*

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

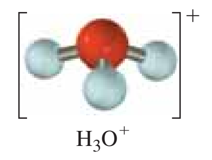
Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Teoría de Arrhenius

1. Defina y ejemplifique con claridad y en forma concisa los términos siguientes. Dé un ejemplo de cada uno. *a*) Electrolito fuerte, *b*) electrolito débil, *c*) no electrolito, *d*) ácido fuerte, *e*) base fuerte, *f*) ácido débil, *g*) base débil, *h*) base insoluble. (Consulte la sección 6.1.)
2. Mencione las ideas de Arrhenius sobre ácidos y bases. *a*) ¿Cómo define los términos siguientes: ácido, base, neutralización? *b*) Dé un ejemplo que presente cada término.
3. Clasifique cada uno de estos en ácidos o bases. ¿Cuáles son fuertes y cuales débiles? ¿Qué ion se produce para cada uno cuando se disuelve en agua? *a*) KOH; *b*) $Mg(OH)_2$; *c*) HClO; *d*) HBr; *e*) LiOH; *f*) H_2SO_3.
4. Describa un experimento para clasificar compuestos como electrolitos fuertes, electrolitos débiles o no electrolitos. Indique qué observaría en cada uno de los compuestos siguientes y clasifique: Na_2SO_4; HCN; CH_3COOH; CH_3OH; HF; $HClO_4$; HCOOH; NH_3. Compare su respuesta con los experimentos descritos en la figura 6.1.
5. Escriba la formula y nombre de *a*) los ácidos fuertes comunes, *b*) tres ácidos débiles, *c*) las bases fuertes comunes, *d*) la base débil más común, *e*) cuatro sales solubles, *f*) cuatro sales insolubles. (Consulte la sección 6.1.)

Ion hidrógeno hidratado

6. Escriba la fórmula de un ion hidrógeno hidratado que tenga una sola molécula de agua de hidratación; cite otro nombre del ion hidrógeno hidratado.
7. ¿Por qué el ion hidrógeno hidratado es tan importante?
8. Indique si es correcto el siguiente enunciado: "El ion hidrógeno hidratado siempre debe representarse como H_3O^+".



H_3O^+

Teoría de Brønsted-Lowry

9. Enuncie las ideas básicas de la teoría de Brønsted-Lowry.
10. Use la terminología de Brønsted-Lowry para definir los términos siguientes. Ejemplifique específicamente cada uno: *a*) ácido, *b*) base conjugada, *c*) base, *d*) ácido conjugado, *e*) par ácido-base conjugado.
11. Escriba ecuaciones balanceadas para describir la ionización de los ácidos siguientes en solución acuosa diluida. Use una flecha sencilla ($\longrightarrow$) para representar la ionización completa o casi completa y una flecha doble ($\rightleftharpoons$) para representar un escaso grado de ionización. *a*) HBr; *b*) C_2H_5COOH; *c*) H_2S; *d*) HCN; *e*) HF; *f*) $HClO_4$.
12. Use palabras y ecuaciones para describir por qué el amoniaco puede actuar como base *a*) en solución acuosa, *b*) en estado puro, esto es, como moléculas de amoniaco gaseosas, cuando se trata con cloruro de hidrógeno gaseoso o un ácido anhidro semejante.
13. ¿Qué significa autoionización? ¿Cómo puede describirse la autoionización del agua como reacción ácido-base? ¿Qué características estructurales debe tener un compuesto para experimentar autoionización?
14. Utilice ecuaciones para ejemplificar el hecho de que estas especies sean bases en agua: NH_3; HS^-; CH_3COO^-; O^{2-}.
15. En términos de la teoría de Brønsted-Lowry, establezca las diferencias entre *a*) base fuerte y base débil y *b*) ácido fuerte y ácido débil; escriba un ejemplo de ecuación iónica neta de estos dos tipos de reacciones.
16. Escriba los productos de las reacciones ácido-base siguientes. Identifique los pares ácido-base conjugados. *a*) $NH_4^+ + CH_3COO^-$; *b*) $S^{2-} + H_2SO_4$; *c*) $HClO_4 + [H_2NNH_3]^+$; *d*) $NH_2^- + H_2O$.
17. Dé el ácido conjugado de cada especie siguiente: H_2O, OH^-, I^-, AsO_4^{3-}, NH_2^-, HPO_4^{2-} y ClO^{2-}.
18. Dé la base conjugada de cada especie siguiente: H_2O, HS^-, HBr, PH_4^+ y $HOCH_3$.
19. Identifique los ácidos y bases de Brønsted-Lowry de estas reacciones y agrúpelos en pares ácido-base conjugados.
    a) $NH_3 + HBr \rightleftharpoons NH_4^+ + Br^-$
    b) $NH_4^+ + HS^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2S$
    c) $H_3O^+ + PO_4^{3-} \rightleftharpoons HPO_4^{2-} + H_2O$
    d) $HSO_3^- + CN^- \rightleftharpoons HCN + SO_3^{2-}$
    e) $O^{2-} + H_2O \rightleftharpoons OH^- + OH^-$
20. Identifique cada especie de las reacciones siguientes como ácido o base en el sentido de Brønsted-Lowry.
    a) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$
    b) $HCO_3^- + H_2SO_4 \rightleftharpoons HSO_4^- + H_2CO_3$
    c) $CH_3COOH + NO_2^- \rightleftharpoons HNO_2 + CH_3COO^-$
    d) $NH_2^- + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + OH^-$
21. Identifique cada reactivo y cada producto de las reacciones químicas siguientes como ácido Brønsted-

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Lowry, base de Brønsted-Lowry o ninguno de ellos. Escriba las especies de cada reacción como pares ácido-base conjugados.

a) $HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$
b) $HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-}$
c) $NH_3 + H^- \rightleftharpoons H_2 + NH_2^-$
d) $HCl + NH_3 \rightleftharpoons NH_4Cl$
e) $NH_4^+ + HSO_3^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2SO_3$

22. Para cada una de las siguientes reacciones ácido-base, identifique el ácido y la base de Brønsted a la izquierda y su par conjugado en la derecha.

a) $C_5H_5N(ac) + CH_3CO_2H(ac) \rightleftharpoons$
b) $C_5H_5NH^+(ac) + CH_3CO_2^-(ac)$
c) $N_2H_4(ac) + HSO_4^-(ac) \rightleftharpoons N_2H_5^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)$
d) $[Al(H_2O)_6]^{3+}(ac) + OH^-(ac) \rightleftharpoons [Al(H_2O)_5OH]^{2+}(ac) + H_2O(\ell)$

23. Escriba las especies en las reacciones del ejercicio 20 como pares ácido-base conjugados de Brønsted-Lowry.

Propiedades de las soluciones acuosas de ácidos y bases

24. Escriba las ecuaciones y designe los pares conjugados de las reacciones escalonadas (en etapas) en agua de *a*) H_2SO_4 y *b*) H_2SO_3.

25. Decimos que los ácidos fuertes, ácidos débiles y bases débiles se *ionizan* en agua, pero que las bases fuertes se *disocian* en agua. ¿Cuál es la diferencia entre ionización y disociación?

26. Mencione cinco propiedades de las bases en solución acuosa. ¿El amoniaco acuoso exhibe estas propiedades? ¿Por qué?

27. Enliste seis propiedades de las soluciones acuosas de los ácidos próticos.

Anfoterismo

28. Utilice ecuaciones químicas para ejemplificar la reacción de los hidróxidos de berilio, zinc, arsénico y antimonio *a*) como ácidos y *b*) como bases.

29. Dibuje la fórmula de Lewis del hidróxido de aluminio y explique las características que le permiten poseer propiedades anfóteras.

Fuerza de los ácidos

30. Explique brevemente la manera en que la reacción siguiente ejemplifica el efecto nivelador del agua.

$$K_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2K^+(ac) + 2OH^-(ac)$$

31. ¿Qué propiedad es exclusiva de los ácidos y bases fuertes, pero no de los ácidos y bases débiles?

32. ¿Qué significa fuerza básica? ¿Qué significa fuerza ácida?

33. Clasifique las sustancias siguientes como *a*) base fuerte soluble, *b*) base insoluble, *c*) ácido fuerte o *d*) ácido débil: KOH; HCl; $Ba(OH)_2$; $Cu(OH)_2$; H_2S; H_2CO_3; H_2SO_4; $Zn(OH)_2$.

34. *a*) ¿Qué son los ácidos próticos binarios? *b*) Escriba el nombre y fórmula de cuatro ácidos próticos binarios.

35. *a*) ¿Cómo puede explicar el orden del aumento de la fuerza ácida de un grupo de ácidos monopróticos binarios semejantes? *b*) Ejemplifique su respuesta para el grupo HF, HCl, HBr y HI. ¿Cuál es el orden de la fuerza básica creciente de las bases conjugadas de los ácidos del inciso *b*)? ¿Por qué? *d*) ¿Es su explicación aplicable al grupo H_2O, H_2S, H_2Se y H_2Te? ¿Por qué?

36. Ordene los miembros de cada grupo según su acidez decreciente: *a*) H_2O, H_2Se, H_2S; *b*) HI, HCl, HF, HBr; *c*) H_2S, S^{2-}, HS^-.

37. *a*) ¿Cuál es el ácido más fuerte de cada par? 1) NH_4^+, NH_3; 2) H_2O, H_3O^+; 3) HS^-, H_2S; 4) HSO_3^-, H_2SO_3. *b*) ¿Cuál es la relación entre carga y acidez?

38. Clasifique cada uno de los compuestos siguientes: NaH, BeH_2, BH_3, CH_4, NH_3, H_2O y HF como base de Brønsted-Lowry, como ácido de Brønsted-Lowry o ninguno de los dos.

39. Ilustre el efecto nivelador del agua escribiendo ecuaciones de la reacción de HCl y HNO_3 con agua.

Ácidos ternarios

40. ¿En qué sentido podemos describir a los ácidos nítrico y perclórico como compuestos hidroxílicos de los no metales?

41. ¿Qué son los ácidos ternarios? Escriba el nombre y fórmula de cuatro ácidos monopróticos ternarios.

42. ▲ Entre los compuestos que forma el fósforo están el ácido fosfórico (H_3PO_4) y el ácido fosforoso (H_3PO_3). El H_3PO_4 es un ácido triprótico, en tanto que el H_3PO_3 es diprótico. Dibuje estructuras de Lewis de estos dos compuestos que muestren la naturaleza triprótica del H_3PO_4 y diprótica del H_3PO_3 y explique cómo mediante su estructura se demuestra este comportamiento; sugiera un medio alternativo para escribir la fórmula del ácido fosforoso que represente mejor su comportamiento ácido-base.

43. Explique el orden del aumento de la fuerza de acidez de los grupos de ácidos siguientes con base en el aumento de la fuerza básica de sus bases conjugadas. *a*) H_2SO_3, H_2SO_4; *b*) HNO_2, HNO_3; *c*) H_3PO_3, H_3PO_4; *d*) HClO, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$.

44. *a*) Escriba una generalización que describa el orden de la fuerza ácida de una serie de ácidos ternarios, del mismo grupo de la tabla periódica, que tengan elementos distintos con el mismo número de oxidación. *b*) Indique el orden de fuerza ácida de los pares de compuestos siguientes: 1) HNO_3, H_3PO_4; 2) H_3PO_4, H_3AsO_4; 3) H_2TeO_6, H_2SeO_4; 4) $HClO_3$, $HBrO_3$, HIO_3.

45. ▲ Ordene los ácidos siguientes según su fuerza de acidez creciente: *a*) sulfúrico, fosfórico y perclórico, *b*) HIO_3, HIO_2, HIO y HIO_4; *c*) ácidos selenioso, sulfuroso y telurioso; *d*) ácidos sulfhídrico, selenhídrico y telurhídrico; *e*) H_2CrO_4, H_2CrO_2, $HCrO_3$ y H_3CrO_3.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Reacciones de ácidos y bases

46. ¿Por que las reacciones ácido-base se describen como reacciones de neutralización?

47. Distinga entre *a*) ecuaciones de unidades formulares, *b*) ecuaciones iónicas totales, *c*) ecuaciones iónicas netas. ¿Cuáles son sus ventajas y sus limitaciones?

48. Clasifique cada sustancia como electrolito o no electrolito: NH_4Cl; HI; C_6H_6; RaF_2; $Zn(CH_3COO)_2$; $Cu(NO_3)_2$; CH_3COOH; $C_{12}H_{22}O_{11}$ (azúcar de mesa); KOH; $KHCO_3$; $NaClO_4$; $La_2(SO_4)_3$; I_2.

49. Clasifique cada sustancia como electrolito fuerte o débil y luego agrúpelas como *a*) ácidos fuertes, *b*) bases fuertes, *c*) ácidos débiles o *d*) bases débiles. NaCl; $MgSO_4$; HCl; CH_3COOH; $Ba(NO_3)_2$; H_3PO_4; $Sr(OH)_2$; HNO_3; HI; $Ba(OH)_2$; LiOH; C_3H_5COOH; NH_3; CH_3NH_2; KOH; HCN; $HClO_4$.

Para los ejercicios 50 a 52, escriba las ecuaciones balanceadas de 1) unidades formulares, 2) iónicas totales y 3) iónicas netas de las reacciones entre los pares ácido-base. Dé nombre a todos los compuestos, excepto al agua. Suponga que hay neutralización completa.

50. *a*) $HNO_2 + LiOH \longrightarrow$
b) $H_2SO_4 + KOH \longrightarrow$
c) $HCl + NH_3 \longrightarrow$
d) $CH_3COOH + NaOH \longrightarrow$
e) $HI + NaOH \longrightarrow$

51. *a*) $H_2CO_3 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$
b) $H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$
c) $H_3PO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow$
d) $HBr + NaOH \longrightarrow$
e) $H_3AsO_4 + NaOH \longrightarrow$

52. *a*) $HClO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$
b) $HI + Ca(OH)_2 \longrightarrow$
c) $H_2SO_4 + NH_3 \longrightarrow$
d) $H_2SO_4 + Fe(OH)_3 \longrightarrow$
e) $H_2SO_4 + Ba(OH)_2 \longrightarrow$

53. Complete estas ecuaciones escribiendo las fórmulas de los compuestos que se omitieron.

a) $Ba(OH)_2 + ? \longrightarrow Ba(NO_3)_2(ac) + 2H_2O$
b) $FeO(s) + ? \longrightarrow FeCl_2(ac) + H_2O$
c) $HCl(ac) + ? \longrightarrow AgCl(s) + ?$
d) $Na_2O + ? \longrightarrow 2NaOH(ac)$
e) $NaOH + ? \longrightarrow Na_2HPO_4(ac) + ?$
(dos posibles respuestas)

54. Aunque muchas sales se obtienen por diversos caminos, suele considerarse que resultan de la reacción de un ácido con una base. Para las sales que aquí se indican, seleccione el ácido y la base que reaccionan para formar la sal; escriba ecuaciones *i*) de unidades formulares, *ii*) iónicas totales y *iii*) iónicas netas para la formación de cada sal. *a*) $Pb(NO_3)_2$; *b*) $SrCl_2$; *c*) $(NH_4)_2SO_4$; *d*) $Ca(ClO_4)_2$; *e*) $Al_2(SO_4)_3$.

55. *a*) ¿Cuáles de los compuestos siguientes son sales? $CaCO_3$; Li_2O; $U(NO_3)_5$; $AgNO_3$; $Ca(CH_3COO)_2$. *b*) Escriba una ecuación ácido-base que explique la formación de las sustancias que identificó como sales.

56. Repita el ejercicio 55 para $KMnO_4$, $CaSO_4$, P_4O_{10}, SnF_2 y K_3PO_4.

Sales ácidas y sales básicas

57. ¿Qué son los ácidos polipróticos? Escriba el nombre y fórmula de cinco ácidos polipróticos.

58. ¿Qué son las sales ácidas? Escriba ecuaciones balanceadas para mostrar cómo pueden prepararse las sales ácidas siguientes a partir del ácido y base adecuados: $NaHSO_3$; $NaHCO_3$; KH_2PO_4; Na_2HPO_4; NaHS.

59. Indique las proporciones molares de ácido y base que se necesitan en cada caso en el ejercicio 58.

60. Las sales siguientes son componentes de fertilizantes y se fabrican haciendo reaccionar NH_3 gaseoso con soluciones concentradas de ácidos. El calor que se genera en las reacciones causa la evaporación de casi toda el agua; escriba las ecuaciones balanceadas de unidades formulares para la formación de cada una. *a*) NH_4NO_3; *b*) $NH_4H_2PO_4$; *c*) $(NH_4)_2HPO_4$; *d*) $(NH_4)_3PO_4$; *e*) $(NH_4)_2SO_4$.

© Charles D. Winters

Fertilizante común para césped

61. ¿Qué son las bases polihidroxiladas? Escriba el nombre y fórmula de cinco bases polihidroxiladas.

62. ¿Qué son sales básicas? *a*) Escriba las ecuaciones balanceadas para indicar cómo se pueden preparar las sales básicas siguientes a partir del ácido y base adecuados: $Ca(OH)Cl$; $Al(OH)_2Cl$; $Al(OH)Cl_2$. *b*) Indique la proporción molar de ácido y base que se necesita en cada caso.

63. ¿Qué son los hidróxidos metálicos anfóteros? *a*) ¿Son bases? *b*) Escriba el nombre y fórmula de cuatro hidróxidos metálicos anfóteros.

64. Escriba las ecuaciones escalonadas para la protonación o desprotonación de cada uno de estos ácidos u bases polipróticos en agua. *a*) CO_3^{2-}; *b*) H_3AsO_4; *c*) $NH_2CH_2COO^-$ (ion glicinato: una base diprótica).

65. Escriba las ecuaciones químicas de la ionización escalonada del ácido oxálico, $(COOH)_2$: un ácido diprótico.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

66. Escriba las ecuaciones químicas de la ionización escalonada del ácido cítrico, $C_3H_5O(COOH)_3$: un ácido triprótico.

Teoría de Lewis

67. Defina y ejemplifique en forma clara y concisa los términos siguientes; escriba una ecuación que ejemplifique el significado de cada termino: *a*) ácido de Lewis, *b*) base de Lewis, *c*) neutralización según la teoría de Lewis.

68. Escriba una fórmula de Lewis de cada especie de las ecuaciones siguientes y señale los ácidos y las bases de acuerdo con la terminología de la teoría de Lewis.
a) $H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^-$
b) $HCl(g) + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + Cl^-$
c) $NH_3(g) + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$
d) $NH_3(g) + HBr(g) \longrightarrow NH_4Br(s)$

69. Explique las diferencias entre las teorías ácido-base de Brønsted-Lowry y de Lewis, utilizando la formación del ion amonio a partir de amoniaco y agua para ejemplificar sus ideas.

70. Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis en cada reacción:
a) $I_2(s) + I^-(ac) \longrightarrow I_3^-(ac)$
b) $SO_2(g) + BF_3(g) \longrightarrow O_2SBF_3(s)$
c) $Au^+(ac) + 2CN^-(ac) \longrightarrow [Au(CN)_2]^-(ac)$
d) $CO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2CO_3(ac)$

71. Decida cuáles de las siguientes substancias deben de clasificarse como ácido de Lewis o como base de Lewis.
a) BCl_3 (*Sugerencia*: Dibuje la estructura de puntos de Lewis.)
b) H_2NNH_2, hidrazina (*Sugerencia*: Dibuje la estructura de puntos de Lewis.)
c) los reactantes en la reacción
$Ag^+(ac) + 2NH_3(ac) \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+(ac)$

72. Identifique el ácido y la base de Lewis y los átomos donadores y aceptores de las reacciones siguientes.
a) $H_2\ddot{O}: + H^+ \rightarrow [H_3O]^+$ (H—Ö: con H arriba + H^+ → [H—O—H con H arriba]$^+$)
b) $6[:\ddot{Cl}:]^- + Pt^{4+} \rightarrow [PtCl_6]^{2-}$

73. ¿Qué término define la formación de un enlace covalente sencillo en el cual el par que se comparte proviene del mismo átomo? Identifique el ácido y la base de Lewis y los átomos donador y aceptor de la reacción siguiente.

$$H_3N: + BF_3 \rightarrow H_3N{-}BF_3$$

74. Un grupo de ácidos muy fuertes son los fluoroácidos, H_mXF_n. Dos de estos ácidos se forman mediante reacciones ácido-base de Lewis.
a) Identifique el ácido de Lewis y la base de Lewis.

$$HF + SbF_5 \longrightarrow H(SbF_6)$$

(ácido hexafluoroantimónico, al que se le llama "superácido")

$$HF + BF_3 \longrightarrow H(BF_4)$$

(ácido tetrafluorobórico)

b) ¿A qué átomo está unido el H del producto enlazado? ¿Cómo es el H enlazado?

Preparación de ácidos

75. Un ácido volátil como el ácido nítrico, HNO_3, puede prepararse por adición de H_2SO_4 concentrado a una sal del ácido. *a*) Escriba la ecuación química de la reacción de H_2SO_4 con nitrato de sodio (llamada nitro de Chile). *b*) No puede usarse una solución diluida de H_2SO_4. ¿Por qué?

76. Describa un método para preparar los ácidos siguientes y escriba las ecuaciones balanceadas adecuadas de cada preparación: *a*) H_2S; *b*) HCl; *c*) CH_3COOH.

77. Repita el ejercicio 76 para el *a*) ácido carbónico, *b*) ácido clórico, *c*) ácido permangánico y *d*) ácido fosfórico (dos métodos).

Ejercicios mixtos

78. Seleccione elementos representativos para escribir la fórmula de *a*) un óxido ácido, *b*) un óxido anfótero y *c*) un óxido básico.

79. Identifique los compuestos siguientes como *i*) ácidos, *ii*) básicos o *iii*) anfóteros. Suponga que todos los óxidos se disuelven en agua o están en contacto con ella. No se sienta intimidado por la forma en que están escritas las fórmulas de algunos compuestos. *a*) ORb_2; *b*) Cl_2O_5; *c*) HCl; *d*) $SO_2(OH)_2$; *e*) HONO; *f*) Al_2O_3; *g*) CaO; *h*) H_2O; *i*) CO_2; *j*) OSO.

80. Indique cuáles de las sustancias siguientes —*a*) H_2S; *b*) $PO(OH)_3$; *c*) H_2CaO_2; *d*) $ClO_3(OH)$; *e*) $Sb(OH)_3$— pueden actuar como *i*) un ácido, *ii*) una base o *iii*) ambos según la teoría (clásica) de Arrhenius o la de Brønsted-Lowry. No se confunda por la forma en que están escritas las fórmulas.

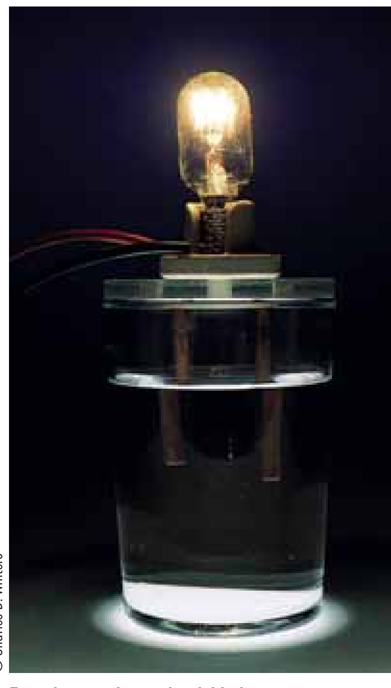
81. *a*) Escriba ecuaciones de las reacciones entre HCO_3^- y H_3O^+ y de HCO_3^- y OH^- e indique, en cada caso, los pares ácido-base conjugados. *b*) Se dice que una sustancia como el HCO_3^- que reacciona tanto con H_3O^+ como con OH^- es _________. (Llene el espacio con la palabra que falta.)

82. *a*) Escriba el nombre y base conjugada de H_3PO_4, NH_4^+ y OH^- y los ácidos conjugados de HSO_4^-, PH_3 y PO_4^{3-}. *b*) Dado que el NO_2^- es una base más fuerte que el NO_3^-, ¿cuál es el ácido más fuerte: el ácido nítrico, HNO_3, o el ácido nitroso, HNO_2?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

83. ▲ Una solución de cloruro de cobre(II), $CuCl_2$, 0.1 *M* hace que el foco de la figura 6.1 brille intensamente. Cuando se agrega sulfuro de hidrógeno, H_2S (un ácido muy débil) a la solución, se forma un precipitado negro de sulfuro de cobre(II), CuS, y el foco sigue brillando con intensidad. Cuando se repite el experimento con una solución de acetato de cobre(II), $Cu(CH_3COO)_2$, 0.1 *M*, también la luz del foco brilla con intensidad. Se forma de nuevo CuS, pero el foco brilla con luz tenue. Utilice ecuaciones iónicas para explicar el comportamiento diferente de las soluciones de $CuCl_2$ y de $Cu(CH_3COO)_2$.



© Charles D. Winters

Experimento de conductividad

84. ▲ Con referencia a la figura 6.1, explique los resultados siguientes de un experimento de conductividad (use ecuaciones iónicas). *a*) Las soluciones de NaOH y HCl por separado hacen brillar el foco intensamente. Cuando las soluciones se mezclan, el foco sigue brillando con intensidad, pero no tanta como antes. *b*) Las soluciones de NH_3 y CH_3COOH por separado causan un brillo tenue en el foco. Cuando las soluciones se mezclan, el foco brilla intensamente.

85. ▲ Cuando una solución acuosa de NH_3 0.1 *M* se somete a prueba en un aparato de conductividad (véase la figura 6.1), el brillo del foco es tenue. Cuando se hace la prueba con HCl 0.1 *M*, el foco brilla con intensidad. ¿Esperaría que el foco brille con intensidad, deje de brillar o permanezca igual si se agrega agua muy pura a las soluciones anteriores? Explique su razonamiento.

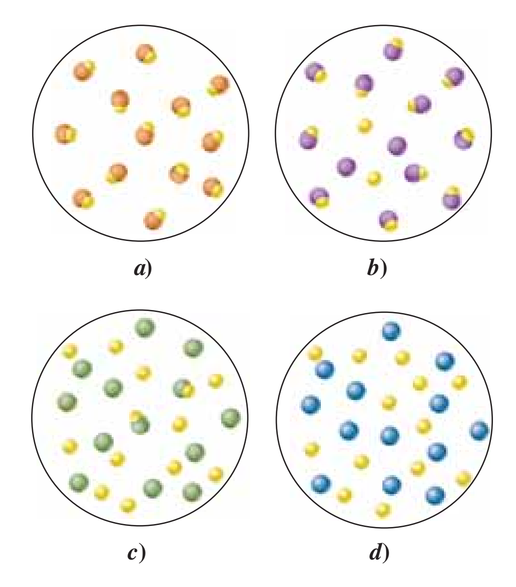
Ejercicios conceptuales

86. Señale la diferencia entre solubilidad en agua y grado de ionización en agua y dé ejemplos específicos que muestren el significado de ambos términos.

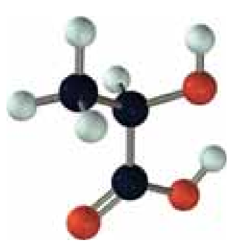
87. Escriba tres enunciados generales que describan el grado al que se ionizan los ácidos, bases y sales en solución acuosa diluida.

88. Los diagramas siguientes son representaciones a nanoescala de ácidos diferentes en solución acuosa; las moléculas de agua no se muestran. Las esferas amarillas pequeñas son átomos o iones hidrógeno y las más grandes representan aniones.

a) ¿Qué diagrama representa mejor al ácido clorhídrico?
b) ¿Qué diagrama representa mejor al ácido fluorhídrico?



89. Uno de los productos químicos que causa la contracción muscular es el ácido láctico ($CH_3CH(OH)CO_2H$), un ácido monoprótico cuya estructura es

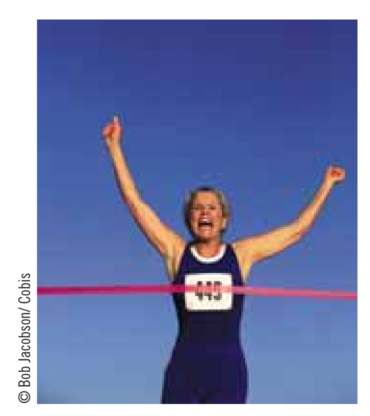


El ejercicio prolongado puede causar sobrecarga temporal de la capacidad del cuerpo para eliminar esta sustancia y el aumento de la concentración de ácido láctico en los músculos provoca dolor y rigidez. *a*) El ácido láctico tiene seis átomos de H, pero actúa como ácido monoprótico en

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

medio acuoso. ¿Cuál de los átomos de H es ionizable? *b*) Dibuje la fórmula estructural de la base conjugada. *c*) Escriba una ecuación iónica neta que ejemplifique la ionización del ácido láctico en agua. *d*) Describa la geometría alrededor de los átomos de carbono del ácido láctico.



© Bob Jacobson/ Cobis

Los corredores sufren de dolor por la acumulación de ácido láctico

90. ▲ En el planeta Baseacidopolo, el solvente principal es el amoniaco líquido, no el agua. El amoniaco se autoioniza en forma muy parecida al agua (2NH3 $\rightleftharpoons$ NH_4^+ + NH_2^-). Si en vez de agua se usa amoniaco como solvente, *a*) ¿cuál es la fórmula del catión que indicaría que un compuesto es un ácido?; *b*) ¿cuál es la fórmula del anión que se produce si un compuesto es una base? *c*) Considere la forma en que se forma el NaCl en una reacción ácido-base en la Tierra y determine si el NaCl puede ser una sal en Baseacidopolo.

91. Parte del ácido que se forma en los tejidos se excreta por los riñones. Una de las bases que elimina al ácido es el HPO_4^{2-}. Escriba la ecuación de esta reacción. ¿Puede el Cl^- realizar esta función?

92. Suponga que 1 mol de ácido clorhídrico, HCL, se disuelve en 1 litro de agua. Enliste en orden descendiente de concentración las siguientes especies: HCl, H_2O, Cl^-, H_3O^+.

93. Suponga que 1 mol de ácido acético, CH_3COOH, se disuelve en 1 litro de agua. Enliste las siguientes especies en orden descendiente de concentración: CH_3COOH, H_2O, H^+, CH_3COO^-, H_3O^+.

94. *a*) Dé un ejemplo de una substancia que sea un ácido y otra que sea una base de acuerdo con la teoría de Arrhenius de ácidos y bases. *b*) Dé un ejemplo de un ácido de Brønsted-Lowry que no sea un ácido de Arrhenius. *c*) Dé un ejemplo de una base de Brønsted-Lowry que no sea una base de Arrhenius. *d*) ¿Puede dar un ejemplo de una base o ácido de Arrhenius que no sea base o ácido de Brønsted-Lowry?

95. Enliste en orden decreciente de su fuerza básica los siguientes iones: HO^-, HS^-, HSe^-, HTe^-.

96. Dibuje la fórmula de Lewis para la base en cada una de las siguientes reacciones ácido-base de Lewis. ¿Qué tienen en común todas estas bases?

$I_2 + I^- \longrightarrow I_3^-$
$Zn^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$
$2F^- + SiF_4 \longrightarrow [SiF_6]^{2-}$
$BH_3 + CO \longrightarrow H_3BCO$

97. Escriba las ecuaciones de unidades formulares, iónica total y iónica neta para las reacciones de ácido nítrico, HNO_3, con hidróxido de potasio, KOH, y ácido carbónico, H_2CO_3, con hidróxido de potasio KOH. ¿Qué diferencia observa entre las ecuaciones iónica neta para la reacción con ácido nítrico (un ácido fuerte) con una base fuerte y para la reacción de ácido carbónico (un ácido débil) con una base fuerte?

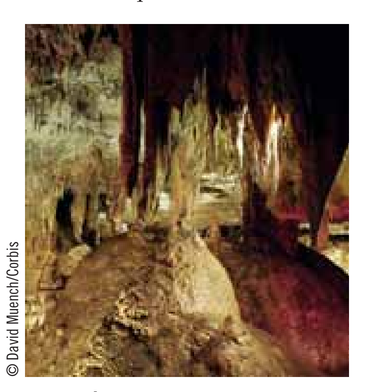
98. Suponga que 1 mol de ácido sulfhídrico, H_2S, reacciona con 1 mol de hidróxido de sodio: $H_2S + NaOH \longrightarrow NaHS + H_2O$. Clasifique cada substancia $-H_2S$, NaOH, NaHS y Na_2S- como ácido fuerte, base fuerte, ácido débil, base débil, sal normal, sal ácida o sal básica.

99. El hidróxido de plomo(II), $Pb(OH)_2$, es una base insoluble (o "escasamente soluble") y no puede producir una solución básica fuerte por solución en agua destilada, pero sí reacciona con ácidos fuertes. También puede reaccionar con un exceso de base fuerte para producir el ion complejo plumbito, $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Explique la solubilidad del $Pb(OH)_2$ en ácidos fuertes y bases fuertes escribiendo las ecuaciones balanceadas completas para las reacciones de $Pb(OH)_2$ con ácido nítrico, HNO_3(ac), y con hidróxido de potasio, KOH(ac).

Construyendo su conocimiento

100. La autoionización puede ocurrir cuando un ion diferente de H^+ se transfiere, como lo ejemplifica la transferencia de un ion Cl^- de una molécula PCl_5 a otra. Escriba la ecuación de esta reacción. ¿Cuál es la forma de los dos iones que se producen?

101. La caliza, $CaCO_3$, es un material insoluble en agua, en tanto que el $Ca(HCO_3)_2$ sí es soluble. Las grutas se forman cuando el agua de lluvia que contiene CO_2 disuelto ha pasado a través de la caliza durante periodos prolongados. Escriba una ecuación química de la reacción ácido-base.


© David Muench/Corbis

Formación de grutas

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

102. Los ácidos reaccionan con los carbonatos y carbonatos ácidos metálicos para dar dióxido de carbono y agua. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la reacción que tiene lugar cuando se mezclan el polvo para hornear ($NaHCO_3$), ácido acético y vinagre al 5%. ¿Qué causa la efervescencia? *b*) El ácido láctico, $CH_3CH(OH)COOH$, se encuentra en la leche fermentada y el suero de ésta. Muchas de sus reacciones son muy parecidas a las del ácido acético. Escriba la reacción del polvo para hornear ($NaHCO_3$) con el ácido láctico y explique por qué el pan "sube" durante el proceso de horneado.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

103. ▲ Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre bebidas carbonatadas de cola. *a*) ¿Qué ácido(s) está(n) presente(s) en una bebida de cola? *b*) ¿Cuál es la molaridad de los ácidos de la bebida de cola que más se conoce?

104. Vaya a un sitio adecuado de la web y busque la teoría ácido-base de Lewis y conteste las preguntas siguientes: ¿cuál es el nombre completo de la persona en cuyo honor se le dio el nombre de teoría ácido-base de Lewis? ¿En qué fecha propuso la teoría de ácidos y bases de Lewis?

105. Vaya a **http://www.almaz.com/nobel/chemistry** u otro sitio web. ¿Qué edad tenía Svante Arrhenius cuando recibió el premio Nobel? ¿Quién recibió el premio Nobel de Química en el 2005? Describa brevemente el trabajo por el cual se otorgó este premio (quizás deba buscar en otros sitio en internet).

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Reacciones en solución acuosa II: cálculos

© Charles D. Winters

Se añade permanganato de potasio morado ($KMnO_4$) a una solución de Fe^{2+}, oxidándola para producir Fe^{3+} con un tenue color amarillo y Mn^{+} sin color.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Efectuar cálculos de molaridad
- Resolver cálculos estequiométricos ácido-base
- Describir la titulación y la valoración
- Efectuar los cálculos de titulaciones ácido-base
- Balancear ecuaciones de oxidación-reducción
- Efectuar los cálculos de titulaciones rédox

Reacciones ácido-base en medio acuoso

El ácido clorhídrico, HCl, recibe el nombre de "ácido estomacal" porque es el ácido más importante ($\approx 0.10\ M$) en nuestros jugos gástricos. Cuando la concentración de HCl es muy alta en los humanos, pueden presentarse problemas, los cuales pueden variar desde "agruras" hasta úlceras que llegan a corroer el tejido que cubre la pared gástrica. Las serpientes tienen concentraciones muy elevadas de HCl en el jugo gástrico, de modo que pueden digerir aves y animales completos.

El acumulador del automóvil contiene el 40% de H_2SO_4 en masa. Cuando la batería se descarga, la concentración de H_2SO_4 es mucho menor que ese porcentaje. Los mecánicos verifican el estado del acumulador del automóvil introduciendo una muestra de ácido tomado de la batería en un hidrómetro, el cual indica la densidad de la solución. Esta densidad está relacionada con la concentración de H_2SO_4, que es más denso que el agua.

Existe una gran cantidad de aplicaciones prácticas de la química acido-base para las cuales es necesario conocer la concentración de una solución de un ácido o una base.

11.1 Cálculos donde interviene la molaridad

▶ Los jugos gástricos son los fluidos ácidos que secretan las glándulas del recubrimiento del estómago.

En las secciones 3.6 a 3.8 se presentan los métodos para expresar la concentración de soluciones y además se estudian algunos cálculos relacionados. Un repaso de estas secciones será muy útil conforme se vaya aprendiendo más sobre las reacciones ácido-base en solución.

La proporción de reacción (sección 3.2) es el número relativo de moles de reactivos y productos que se muestra en la ecuación balanceada; en muchos casos, una mol de ácido reacciona con una mol de base para neutralizarse.

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$
$$HNO_3 + KOH \longrightarrow KNO_3 + H_2O$$

Estos ácidos sólo tienen un hidrógeno ácido por unidad formular y estas bases solamente tienen un ion hidróxido por unidad formular, de tal modo que una unidad formular de base reacciona con una unidad formular de ácido. Por lo tanto, en estos casos una mol de cada ácido reacciona con una mol de cada base, por lo que la proporción de reacción es

$$\frac{1 \text{ mol de ácido}}{1 \text{ mol de base}} \quad \text{o} \quad \frac{1 \text{ mol de base}}{1 \text{ mol de ácido}}$$

Sin embargo, en otros casos se necesita más de una mol de base para la neutralización completa de una mol de ácido o también se necesita más de una mol de ácido para neutralizar por completo una mol de base. La ecuación balanceada

▶ Los químicos suelen utilizar el término *equivalentes* en lugar de moles cuando se refieren a proporciones de reacción. Esto es debido a que mol es una cantidad específica de materia, mientras que el término "equivalentes" se enfoca en concentraciones relativas de materia que reaccionan unas con otras, como se muestra en los coeficientes de la ecuación química balanceada.

$$\underset{1\text{ mol}}{H_2SO_4} + \underset{2\text{ mol}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Na_2SO_4} + 2H_2O$$

indica que una mol de H_2SO_4 reacciona con dos moles de NaOH, así que la proporción de reacción se escribe como

$$\frac{1 \text{ mol de } H_2SO_4}{2 \text{ mol de NaOH}} \quad \text{o} \quad \frac{2 \text{ mol de NaOH}}{1 \text{ mol de } H_2SO_4}$$

En la ecuación balanceada

$$\underset{2\text{ mol}}{2HCl} + \underset{1\text{ mol}}{Ca(OH)_2} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{CaCl_2} + 2H_2O$$

se advierte que dos moles de HCl reaccionan con una mol de $Ca(OH)_2$, de modo que la proporción de reacción es

$$\frac{2 \text{ mol de HCl}}{1 \text{ mol de CaOH}_2} \quad \text{o} \quad \frac{1 \text{ mol de Ca(OH)}_2}{2 \text{ mol de HCl}}$$

Al igual que en todos los cálculos de estequiometría de reacción (capítulo 3), se debe poner mucha atención en la ecuación balanceada y en la proporción de reacción resultante en todos los ejemplos y problemas de este capítulo; en los siguientes ejemplos se ilustran estos cálculos.

Ejemplo 11.1 Reacciones ácido-base

Si se mezclan 100 mL de solución de HCl 0.100 *M* con 100 mL de solución de NaOH 0.100 *M*, ¿cuál es la molaridad de la sal en la solución resultante? Suponga que los volúmenes son aditivos.

Estrategia

Primero se escribe la ecuación balanceada de la reacción ácido-base y luego se elabora un resumen de reacción con las cantidades (moles) de HCl y NaOH. Luego se determina la cantidad de sal que se formó según el resumen de reacción multiplicando el volumen por la molaridad. Recuerde que no es posible sumar o restar molaridades directamente, sólo moles (o mmol). El volumen final (total) es la suma de los volúmenes que se mezclaron. Entonces se calcula la molaridad de la sal.

Respuesta

En la siguiente tabulación, llamada *resumen de reacción*, se puede ver que se mezcla igual cantidad de moles de HCl y NaOH y, por lo tanto, se consumen ambos reactivos. La solución resultante sólo contiene NaCl, la sal que se forma en la reacción, y agua (la cantidad de agua producida en esta reacción es despreciable, ya que la reacción se lleva a cabo en agua).

	HCl	+	NaOH	⟶	NaCl	+ H_2O
Proporción de rxn:	1 mol		1 mol		1 mol	1 mol
Inicio:	$\left[0.100 \text{ L}\left(\frac{0.100 \text{ mol}}{\text{L}}\right)\right]$ 0.0100 mol de HCl		$\left[0.100 \text{ L}\left(\frac{0.100 \text{ mol}}{\text{L}}\right)\right]$ 0.0100 mol de NaOH		0 mol	
Cambio:	−0.0100 mol		−0.0100 mol		+ 0.0100 mol	
Después de rxn:	0 mol		0 mol		0.0100 mol	

El HCl y el NaOH se neutralizan entre sí exactamente y la solución resultante contiene 0.0100 mol de NaCl en 0.200 L de solución; su molaridad es

$$\frac{? \text{ mol de NaCl}}{\text{L}} = \frac{0.0100 \text{ mol de NaCl}}{0.200 \text{ L}} = \text{NaCl } 0.0500\ M$$

Podemos revisar el resultado de este ejemplo de una simple forma cualitativa considerando que se duplicó el volumen total de la solución, lo cual representa una dilución de todas las especies en la solución. Esto reduce la concentración de todas las especies en la solución por un factor de 2.

▶ Los experimentos han demostrado que los volúmenes de soluciones acuosas diluidas son muy aditivos. Ningún error significativo se introduce al suponer que los volúmenes son aditivos. 0.100 L de solución NaOH diluido mezclada con 0.100 L de solución de HCl diluida da 0.200 L de solución.

NALICE

Recuerde que las ecuaciones balanceadas muestran el número relativo de moles de cada reactivo y producto involucrado en la reacción. Revise la definición y usos de la molaridad (secciones 3.6 y 3.8)

NALICE

El error más común al trabajar con este tipo de problemas es olvidar utilizar el volumen combinado de soluciones al calcular la concentración final.

Es común expresar el volumen de solución en mililitros en vez de litros; de igual manera, se puede expresar la cantidad de soluto en milimoles (mmol) en lugar de moles. Como un mililitro es 1/1000 de un litro y una milimol es 1/1000 de una mol, la molaridad también puede expresarse en milimoles de soluto por mililitro de solución:

$$\text{molaridad} = \frac{\text{número de milimoles de soluto}}{\text{número de mililitros de solución}}$$

1 mol = 1000 mmol
1 L = 1000 mL

$$\text{molaridad} = \frac{\text{núm. de moles}}{\text{L}} = \frac{\text{núm. de minimoles}}{\text{mL}}$$

NALICE

No debe mezclar mmol y mL con moles y L (litros). Si se utilizan mmol, también se debe utilizar el volumen en mL.

Dados los volúmenes y concentraciones de uso común en los experimentos de laboratorio, resulta más conveniente resolver problemas en términos de milimoles y mililitros en vez de moles y litros. Por lo tanto, se debe advertir también que la proporción de reacción que se obtiene a partir de cualquier ecuación química balanceada es exactamente igual ya sea que se expresen todas las cantidades en moles o milimoles. En este capítulo se resolverán muchos problemas usando milimoles y mililitros; ahora se resolverá el ejemplo 11.1 en estos términos.

Al igual que en el ejemplo 11.1, primero se escribe la ecuación balanceada de la reacción ácido-base y se elabora el resumen de reacción que muestra las cantidades (milimoles) de NaOH y HCl. Luego se determina la cantidad de sal que se forma a partir del resumen de reacción. El volumen final (total) es la suma de los volúmenes que se mezclaron. Por último, se calcula la molaridad de la sal.

La tabulación para la solución es

	HCl	+	NaOH	$\longrightarrow$	NaCl + H_2O
Proporción de rxn:	1 mmol		1 mmol		1 mmol 1 mmol
Inicio:	$\left[100\ \text{mL}\left(\dfrac{0.100\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)\right]$ = 10.0 mmol de HCl		$\left[100\ \text{mL}\left(\dfrac{0.100\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)\right]$ = 10.0 mmol de NaOH		0 mmol
Cambio:	−10.0 mmol		−10.0 mmol		+ 10.0 mmol
Después de rxn:	0 mmol		0 mmol		10.0 mmol

$$\frac{?\ \text{mmol de NaCl}}{\text{mL}} = \frac{10.0\ \text{mmol de NaCl}}{200\ \text{mL}} = \text{NaCl } 0.0500\ M$$

Ejemplo 11.2 Reacciones ácido-base

Si se mezclan 100 mL de HCl 1.00 M y 100 mL de NaOH 0.80 M, ¿cuál es la molaridad de los solutos en la solución resultante?

Estrategia

Se procede igual que en el ejemplo 11.1. Este resumen de reacción indica que el NaOH es el reactivo limitante y que se tiene exceso de HCl.

Respuesta

	HCl	+	NaOH	$\longrightarrow$	NaCl	+	H_2O
Proporción de rxn:	1 mmol		1 mmol		1 mmol		1 mmol
Inicio:	100 mmol		80 mmol		0 mmol		
Cambio:	−80 mmol		−80 mmol		+80 mmol		
Después de rxn:	20. mmol		0 mmol		80. mmol		

Como hay dos solutos en solución al final de la reacción, se debe calcular la concentración de ambos.

$$\frac{?\ \text{mmol de HCl}}{\text{mL}} = \frac{20\ \text{mmol de HCl}}{200\ \text{mL}} = \text{HCl } 0.10\ M$$

$$\frac{?\ \text{mmol de NaCl}}{\text{mL}} = \frac{80\ \text{mmol de NaCl}}{200\ \text{mL}} = \text{HCl } 0.40\ M$$

Ambos, el HCl y el NaCl, son electrolitos fuertes, por lo que la solución es: 0.10 M en H^+ (ac), (0.10 + 0.40) M = 0.50 M en Cl^- y 0.40 M en iones Na^+.

Ahora debe resolver el ejercicio 14.

NALICE

Se debe entender bien estos ejemplos iniciales antes de tratar de resolver los más complicados.

Sugerencia para resolver problemas Repaso de los cálculos de reactivo limitante

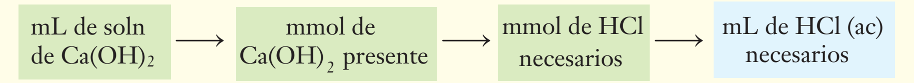
En la resolución de muchos de los problemas de este capítulo se necesita aplicar el concepto de reactivo limitante (sección 3.3). En el ejemplo 11.1 se verificó que los dos reactivos presentes en el inicio cumplen con la proporción molar que indica la ecuación química balanceada; ambos reaccionan por completo, de modo que no hay ninguno en exceso. En el ejemplo 11.2 fue necesario determinar qué reactivo limita la reacción; antes de seguir adelante, es necesario percatarse de que se aplicaron las ideas de la sección 3.3 en estos ejemplos.

Ejemplo 11.3 Volumen de ácido para neutralizar la base

¿Qué volumen de solución de HCl 0.00300 *M* neutralizará 30.0 mL de solución de $Ca(OH)_2$ 0.00100 *M* ?

Estrategia

Se escribe la ecuación balanceada de la reacción para determinar la proporción de reacción; a continuación 1) se convierten los mililitros de solución de $Ca(OH)_2$ en milimoles de $Ca(OH)_2$ utilizando la molaridad en la proporción de reacción, 0.00100 mmol de $Ca_2(OH)$/1.00 mL de solución $Ca(OH)_2$; 2) se convierten los milimoles de $Ca(OH)_2$ en milimoles de HCl con la proporción de reacción, 2 mmol de HCl/1 mmol de Ca(OH) (según la ecuación balanceada); y 3) se convierten los milimoles de HCl en mililitros de HCl mediante la relación 1.00 mL de HCl/0.00300 mmol de HCl (esto es, la recíproca de la molaridad).



Respuesta

La ecuación balanceada de la reacción es

$$\underset{2\text{ mmol}}{2HCl} + \underset{1\text{ mmol}}{Ca(OH)_2} \longrightarrow \underset{1\text{ mmol}}{CaCl_2} + \underset{2\text{ mmol}}{2H_2O}$$

$\underline{?}$ mL de HCl =

$$30.0\text{ mL de } Ca(OH)_2 \times \frac{0.00100\text{ mmol de Ca } OH_2}{1.00\text{ mL de } Ca(OH)_2} \times \frac{2\text{ mmol de HCl}}{1\text{ mmol de } Ca(OH)_2} \times \frac{1.00\text{ mL de HCl}}{0.00300\text{ mmol de HCl}}$$

$$= 20.0\text{ mL de HCl}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 24.

ANALICE

Es común que los estudiantes utilicen en forma errónea la relación

$V_1M_1 = V_2M_2$

para resolver problemas de estequiometría en solución. Esta ecuación *sólo* sirve en problemas de dilución y no en problemas donde intervienen reacciones.

► La ecuación química balanceada permite plantear la proporción de reacción ya sea como proporción molar o proporción milimolar.

$$\frac{2\text{ mol de HCl}}{1\text{ mol de } Ca(OH)_2} \quad \text{o} \quad \frac{2\text{ mmol de HCl}}{1\text{ mmol de } Ca(OH)_2}$$

Se debe escribir siempre la ecuación balanceada para determinar la *proporción de reacción*. En el ejemplo 11.3 se utilizó el factor unitario, 2 mol de HCl/1 mol de $Ca(OH)_2$, para convertir moles de $Ca(OH)_2$ a moles de HCl porque la ecuación balanceada indica que se necesitan dos moles de HCl para neutralizar una mol de $Ca(OH)_2$.

Sugerencia para resolver problemas Hay varias maneras de resolver algunos problemas

Para resolver ciertos problemas existen varias "estrategias". En el ejemplo 11.3 se siguió con éxito una estrategia en particular. Muchos estudiantes pueden imaginar la solución siguiendo la estrategia de los ejemplos 11.1 y 11.4. Le sugerimos que siga la estrategia que considere más comprensible.

Ejemplo 11.4 Reacciones ácido-base

Si se mezclan 100 mL de solución de H_2SO_4 1.0 *M* con 200 mL de solución de KOH 1.00 *M*, ¿qué sal se produce y cuál es su molaridad?

Estrategia

Se procede como en el ejemplo 11.2. Se ve que la proporción de reacción es 1 mmol de H_2SO_4 a 2 mmol de KOH a 1 mmol de K_2SO_4.

Respuesta

	H_2SO_4	+	2KOH	$\longrightarrow$	K_2SO_4	+ $2H_2O$
Proporción de rxn:	1 mmol		2 mmol		1 mmol	
Inicio:	$\left[100\ \text{mL}\left(\dfrac{1.00\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)\right]$		$\left[200\ \text{mL}\left(\dfrac{1.00\ \text{mmol}}{\text{mL}}\right)\right]$			
	= 100 mmol		= 200 mmol		0 mmol	
Cambio:	−100 mmol		−200 mmol		+100 mmol	

En la reacción se producen 100 mmol de sulfato de potasio, el cual está disuelto en 300 mL de solución; por lo tanto, la concentración es

$$\underline{?}\ \frac{\text{mmol de } K_2SO_4}{\text{mL}} = \frac{100\ \text{mL de } K_2SO_4}{300\ \text{mL}} = K_2SO_4\ 0.333\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 12.

ANALICE

No debe olvidarse sumar los volúmenes individuales de las soluciones para obtener el volumen final.

▶ Como el K_2SO_4 es una sal soluble, esto corresponde a K^+ 0.666 *M* y SO_4^{2-} 0.333 *M*.

11.2 Titulaciones

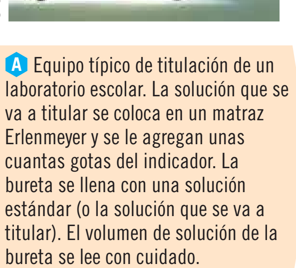
En los ejemplos 3.24 y 11.3 se calculó el volumen de una solución que se necesita para reaccionar con un volumen dado de otra solución. Para *ambas* soluciones se conocía la concentración. En el laboratorio se acostumbra medir el volumen de una solución que se necesita para reaccionar con un volumen dado de otra solución. En este caso sólo se conoce la concentración de una de las soluciones. Luego se calcula la concentración de la otra solución. Este proceso recibe el nombre de *titulación* (figura 11.1).

La **titulación** es un proceso en el cual una solución de un reactivo, el titulante, se agrega con cuidado a una solución de otro reactivo y se mide el volumen de titulante que se necesita para que la reacción sea completa. La concentración de una solución, usualmente (pero no necesariamente) el titulante, es conocida. Esto ayuda a que uno calcule la concentración o cantidad de reactivo (desconocida) en la otra solución utilizando la proporción de reacción.

¿Cómo se sabe cuándo detener una titulación (esto es, en qué momento la reacción química llegó a ser completa)? En un tipo de método, se agregan unas cuantas gotas de una solución indicadora a la solución que se va a titular. Un **indicador** ácido-base es una sustancia que puede existir en formas distintas, con colores diferentes que dependen de la concentración de H^+ en la solución. Por lo menos una de estas formas debe tener color intenso a fin de que pueda verse aun en cantidad muy pequeña.

La solución de un ácido de concentración desconocida puede titularse agregando, gota a gota, mediante una **bureta**, una solución estandarizada de hidróxido de sodio (véase la figura 11.1). Una bureta ordinaria está graduada en intervalos grandes de 1 mL y en intervalos pequeños de 0.1 mL, de manera que es posible estimar el volumen de solución agregado con precisión de ±0.02 mL. (Las personas con experiencia suelen hacer lecturas en una bureta hasta de ±0.01 mL.) El analista selecciona el indicador que cambie notoriamente de color en el punto en el que hayan reaccionado las cantidades equivalentes (en términos estequiométricos) del ácido y de la base, **el punto de equivalencia.** El punto en el que un indicador cambia de color

▶ La selección del indicador se estudiará en la sección 19.4.



A Equipo típico de titulación de un laboratorio escolar. La solución que se va a titular se coloca en un matraz Erlenmeyer y se le agregan unas cuantas gotas del indicador. La bureta se llena con una solución estándar (o la solución que se va a titular). El volumen de solución de la bureta se lee con cuidado.

B El menisco describe la superficie del líquido de la bureta. Las soluciones acuosas mojan el vidrio, de modo que el menisco de una solución acuosa siempre es cóncavo; luego se hace la lectura de la posición del *fondo* del menisco y se anota.

C Se agrega la solución de la bureta (gota a gota cerca del punto final), con agitación continua, al matraz Erlenmeyer, hasta que se alcanza el punto final.

D Se llega al punto final cuando aparece (o cambia) el color de toda la solución que se está titulando. (Cuando se tomó esta fotografía se utilizó un gran exceso de indicador.) Se lee de nuevo el volumen del reactivo titulante; la diferencia entre la lectura inicial y final de la bureta es el volumen de solución que se utilizó.

Figura 11.1 Proceso de titulación.

y la titulación se detiene se llama **punto final;** de manera ideal, el punto final debe coincidir con el punto de equivalencia. La fenolftaleína es incolora en solución ácida y violeta rojiza en solución básica. En las titulaciones en las que una base se agrega a un ácido suele usarse fenolftaleína como indicador. El punto final se ve cuando aparece por primera vez un color rosa pálido que persiste por lo menos 15 segundos, mientras se sigue agitando la solución.

Las soluciones que tienen concentraciones conocidas con precisión reciben el nombre de **soluciones estándar**; generalmente se prepara una solución de una sustancia y a continuación se determina su concentración por titulación utilizando una solución estándar.

La **valoración** es el proceso mediante el cual se determina la concentración de una solución midiendo con precisión el volumen de esta solución que se requiere para reaccionar con una cantidad conocida con precisión de un solución **estándar primario**. La solución valorada es un **estándar secundario** y se usa en el análisis de materiales de concentración desconocida.

Las propiedades de un *estándar primario* ideal son:

1. No debe reaccionar con o absorber componentes atmosféricos, como vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono.
2. Debe reaccionar siguiendo una reacción invariable.
3. Debe tener un alto porcentaje de pureza.
4. Debe tener una masa formular elevada para reducir al mínimo los errores de pesado.
5. Debe ser soluble en los solventes de interés.
6. No debe ser tóxico.
7. Debe conseguirse con facilidad (ser barato).
8. No debe causar daños al medio ambiente.

▶ El CO_2, el H_2O y el O_2 se encuentran en la atmosfera y reaccionan con muchas sustancias. En particular, el CO_2 reacciona gradualmente con bases hidroxílicas para neutralizar la base. Por lo tanto, es particularmente importante utilizar soluciones estándar de hidróxidos nuevos en las titulaciones.

Las primeras cinco características son esenciales para reducir al mínimo los errores que comprenden los métodos analíticos. Las últimas tres características son tan importantes como las primeras cinco en la mayor parte de los laboratorios analíticos. Como los estándares primarios son costosos y difíciles de preparar, es común el uso de estándares secundarios en el trabajo de rutina.

11.3 Cálculos en titulaciones ácido-base

Una **titulación ácido-base** es el análisis cuantitativo de la cantidad o concentración de un ácido o base de una muestra al observar su reacción con una cantidad o concentración conocida de una base o ácido.

Ahora se describirá el uso de algunos estándares primarios de ácidos y bases; un estándar primario para soluciones de ácidos es el carbonato de sodio, Na_2CO_3, un compuesto sólido.

$$\underset{1\text{ mol}}{H_2SO_4} + \underset{1\text{ mol}}{Na_2CO_3} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Na_2SO_4} + \underset{1\text{ mol}}{CO_2} + \underset{1\text{ mol}}{H_2O}$$

$$1 \text{ mol de } Na_2CO_3 = 106.0 \text{ g} \quad \text{y} \quad 1 \text{ mmol de } Na_2CO_3 = 0.1060 \text{ g}$$

▶ Consulte la teoría de Brønsted-Lowry (sección 10.4).

El carbonato de sodio es una sal. Ya que una base puede definirse en forma muy amplia como una sustancia que reacciona con iones hidrógeno, en *esta* reacción el Na_2CO_3 puede considerarse como una base.

© Cengage Learning/James W. Morgenthaler

El carbonato de sodio suele usarse como estándar primario para valorar ácidos.

NALICE

Utilizamos la definición de mol, la proporción de reacción y la definición de molaridad para escribir los factores unitarios utilizados en este ejemplo.

Ejemplo 11.5 Valoración de una solución de un ácido

Calcule la molaridad de una solución de H_2SO_4 si 40.0 mL de la solución neutralizan 0.364 g de Na_2CO_3.

Estrategia

Por la ecuación balanceada, se sabe que 1 mol de H_2SO_4 reacciona con 1 mol de Na_2CO_3, 106.0 g, con lo que se obtiene la proporción de reacción y se convierte 0.364 g de Na_2CO_3 a las moles correspondientes de H_2SO_4, a partir de las cuales podemos calcular la molaridad.

g de Na_2CO_3 disponibles ⟶ moles de Na_2CO_3 presentes ⟶ moles de H_2SO_4 consumidas ⟶ molaridad del H_2SO_4

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mol de } H_2SO_4 = 0.364 \text{ g de } Na_2CO_3 \times \frac{1 \text{ mol de } Na_2CO_3}{106.0 \text{ g de } Na_2CO_3} \times \frac{1 \text{ mol de } H_2SO_4}{1 \text{ mol de } Na_2CO_3}$$

$$= 0.00343 \text{ mol de } H_2SO_4 \qquad \text{(presentes en 40 mL de solución)}$$

Ahora se calcula la molaridad de la solución de H_2SO_4

$$\frac{\underline{?} \text{ mol de } H_2SO_4}{\text{L}} = \frac{0.00343 \text{ mol de } H_2SO_4}{0.0400 \text{ L}} = H_2SO_4 \ 0.0858 \ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 26.

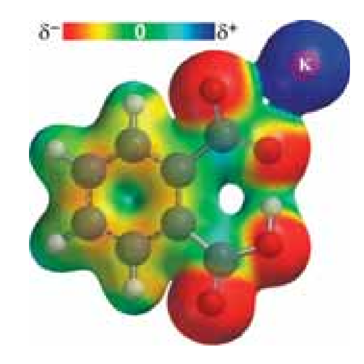
▶ La "f" en *ftalato* no se pronuncia. Ftalato se dice "talato".

La mayor parte de las bases inorgánicas son hidróxidos metálicos, todos los cuales son sólidos. Aun en estado sólido, casi todas las bases inorgánicas reaccionan rápidamente con el CO_2 (un anhídrido ácido) de la atmosfera. De igual modo, casi todos los hidróxidos metálicos absorben agua del aire; estas propiedades dificultan *bastante* el pesar con exactitud las muestras de hidróxidos metálicos puros. Los químicos obtienen soluciones de bases de concentración conocida con exactitud mediante la valoración de las soluciones con una sal ácida, el ftalato ácido de potasio, $KC_6H_4(COO)(COOH)$; esta sal se obtiene por neutralización de uno de los dos hidrógenos ionizables del ácido orgánico, ácido ftálico.

$$C_6H_4(COOH)_2 + KOH \longrightarrow H_2O + KC_6H_4(COO)(COOH)$$

$C_6H_4(COOH)_2$
ácido ftálico

$KC_6H_4(COO)(COOH)$
ftalato ácido de potasio (KHF)



La F de KHF representa al ion ftalato, $C_6H_4(COO)^{2-}$.

Esta sal ácida, que se conoce simplemente como KHF, tiene un hidrógeno ácido disponible (resaltado) que reacciona con las bases. El KHF es de fácil adquisición en un estado muy puro y es soluble en agua. Se emplea como estándar primario para las bases.

Ejemplo 11.6 Valoración de una solución de una base

Una muestra de 20.00 mL de una solución de NaOH reacciona con 0.3641 g de KHF. Calcule la molaridad de la solución de NaOH.

Estrategia

Primero se escribe la ecuación balanceada de la reacción entre NaOH y KHF. Luego se calculan las moles de NaOH que hay en 20.00 mL de la solución a partir de la cantidad de KHF que reacciona con el NaOH. Por último, se calcula la molaridad de la solución de NaOH.

g de KHF disponibles ⟶ moles de KHF disponibles ⟶ moles de NaOH necesarias ⟶ molaridad del NaOH

Respuesta

$$\text{NaOH} + \text{KHF} \longrightarrow \text{NaKP} + H_2O$$
1 mol   1 mol   1 mol   1 mol

Se ve que el NaOH y el KHF reaccionan en una proporción de reacción de 1:1; una mol de KHF son 204.2 g.

$$\underline{?}\ \text{mol de NaOH} = 0.3641\ \text{g de KHF} \times \frac{1\ \text{mol de KHF}}{204.2\ \text{g de KHF}} \times \frac{1\ \text{mol de NaOH}}{1\ \text{mol de KHF}} = 0.001783\ \text{mol de NaOH}$$

Por último, se calcula la molaridad de la solución de NaOH.

$$\frac{\underline{?}\ \text{mol de NaOH}}{\text{L}} = \frac{0.001783\ \text{mol de NaOH}}{0.02000\ \text{L}} = \text{NaOH } 0.08915\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

Se puede adquirir con facilidad KHF muy puro.

NALICE

El uso de factores unitarios ayuda a preparar la solución para este problema.

La concentración de una solución de un ácido puede determinarse por titulación con una solución estándar de base, como se ilustra con los dos ejemplos que siguen.

Ejemplo 11.7 Titulación

En la titulación de 36.7 mL de una solución de ácido clorhídrico se gastaron 43.2 mL de solución valorada de hidróxido de sodio 0.236 M para neutralizarlo completamente. ¿Cuál es la molaridad del HCl?

$$\text{HCl} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaCl} + H_2O$$

Estrategia

La ecuación balanceada indica que la proporción de reacción es de una milimol de HCl a una milimol de NaOH, con la cual se obtiene el factor de conversión 1 mmol de HCl/1 mmol de NaOH.

$$\underset{1\text{ mmol}}{\text{HCl}} + \underset{1\text{ mmol}}{\text{NaOH}} \longrightarrow \underset{1\text{ mmol}}{\text{NaCl}} + \underset{1\text{ mmol}}{\text{H}_2\text{O}}$$

Primero se calculan las milimoles de NaOH; la proporción de reacción es de una milimol de HCl a una milimol de NaOH, de modo que la solución de HCl debe contener el mismo número de milimoles de HCl. Entonces se puede calcular la molaridad de la solución de HCl porque se conoce su volumen.

vol, soln de NaOH *M* ⟶ mmol de NaOH ⟶ mmol de HCl ⟶ soln de HCl *M*

¡Recuerde!

$$\text{molaridad} = \frac{\text{mmol de soluto}}{\text{mL de solución}}$$

Respuesta

El volumen de solución (en mililitros) multiplicado por su molaridad da las milimoles de soluto.

$$\underline{?}\text{ mmol de NaOH} = \frac{43.2\text{ mL de}}{\text{soln de NaOH}} \times \frac{0.236\text{ mmol de NaOH}}{1\text{ mL de soln de NaOH}} = 10.2\text{ mmol de NaOH}$$

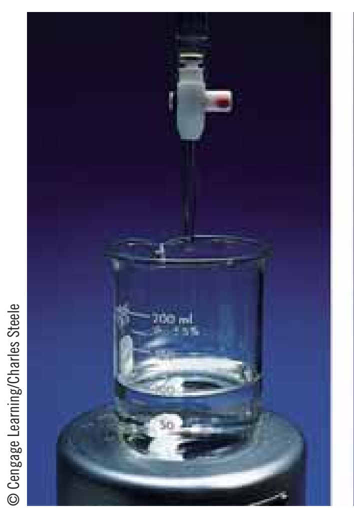
Como la proporción de reacción es de una milimol de NaOH a una milimol de HCl, la solución de HCl debe tener 10.2 milimoles de HCl.

$$\underline{?}\text{ mmol de HCl} = 10.2\text{ mmol de NaOH} \times \frac{\text{mmol de HCl}}{1\text{ mmol de NaOH}} = 10.2\text{ mmol de HCl}$$

Se conoce el volumen de la solución de HCl; por lo tanto, se puede calcular su molaridad.

$$\frac{\underline{?}\text{ mmol de HCl}}{\text{mL de soln de HCl}} = \frac{10.2\text{ mmol de HCl}}{36.7\text{ mL de soln de HCl}} = \text{HCl } 0.278\ M$$

Los factores unitarios conducen a las unidades apropiadas en la respuesta (HCl *M*). Las ecuaciones muestran que números iguales de moles de HCl y NaOH reaccionan y los volúmenes de las soluciones son similares. Por lo tanto, la respuesta (HCl 0.278 *M*) es razonable, similar a la molaridad de la solución estándar de NaOH.



Con una bureta se añade solución de base a una solución de ácido contenida en un vaso de precipitados. El indicador fenolftaleína cambia de incoloro, su condición en solución ácida, a rosa, su color en solución básica, cuando la reacción es completa. Advierta la primera aparición de un color rosa tenue en la mitad del vaso, lo cual indica que el punto final está cerca.

Ejemplo 11.8 Titulación

En la titulación de 36.7 mL de una solución de ácido sulfúrico se consumieron 43.2 mL de solución estándar de hidróxido de sodio 0.236 M para neutralizarlo completamente. ¿Cuál es la molaridad de la solución de H_2SO_4?

$$H_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Estrategia

La ecuación balanceada indica que la proporción de reacción es de una milimol de H_2SO_4 a dos milimoles de NaOH, con la cual se obtiene el factor de conversión 1 mmol de H_2SO_4/2 mmol de NaOH.

$$\underset{1\ \text{mmol}}{H_2SO_4} + \underset{2\ \text{mmol}}{2NaOH} \longrightarrow \underset{1\ \text{mmol}}{Na_2SO_4} + \underset{2\ \text{mmol}}{2H_2O}$$

Primero se calculan las milimoles de NaOH; la proporción de reacción es de una milimol de H_2SO_4 a dos milimoles de NaOH, de modo que las milimoles de H_2SO_4 deben ser iguales a la mitad de las milimoles de NaOH. Entonces se puede calcular la molaridad de la solución de H_2SO_4 porque se conoce su volumen.

vol, soln de NaOH M ⟶ mmol de NaOH ⟶ mmol de H_2SO_4 ⟶ soln de H_2SO_4 M

Respuesta

El volumen de solución (en mililitros) multiplicado por su molaridad da las milimoles de soluto.

$$\underline{?}\ \text{mmol de NaOH} = 43.2\ \text{mL de soln de NaOH} \times \frac{0.236\ \text{mmol de NaOH}}{1\ \text{mL de soln de NaOH}} = 10.2\ \text{mmol de NaOH}$$

Como la proporción de reacción es de dos milimoles de NaOH a una milimol de H_2SO_4, la solución debe tener 5.10 milimoles de H_2SO_4.

$$\underline{?}\ \text{mmol de } H_2SO_4 = 10.2\ \text{mmol de NaOH} \times \frac{1\ \text{mmol de } H_2SO_4}{2\ \text{mmol de NaOH}} = 5.10\ \text{mmol de } H_2SO_4$$

Se conoce el volumen de la solución de H_2SO_4; por lo tanto, se puede calcular su molaridad.

$$\frac{\underline{?}\ \text{mmol de } H_2SO_4}{\text{mL de soln de } H_2SO_4} = \frac{5.10\ \text{mmol de } H_2SO_4}{36.7\ \text{mL de soln de } H_2SO_4} = H_2SO_4\ 0.139\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 38.

ANALICE

Advierta la semejanza entre los ejemplos 11.7 y 11.8 en los cuales se utilizaron los mismos volúmenes y molaridades. En el ejemplo 11.7 la proporción de reacción es de 1 mmol ácido/1 mmol base, en tanto que en el ejemplo 11.8 la proporción de reacción es de 1 mmol de ácido/2 mmol de base; por lo tanto, la molaridad de la solución de HCl (0.278 M) es del doble de la molaridad de la solución de H_2SO_4 (0.139 M).

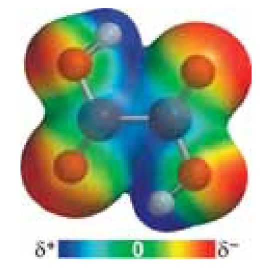
Las muestras impuras de ácidos pueden titularse con soluciones estándar de bases y los resultados pueden usarse para calcular el porcentaje de pureza de las muestras.

Ejemplo 11.9 Determinación del porcentaje de acidez

El ácido oxálico, $(COOH)_2$, se usa para eliminar las manchas de herrumbre y algunas manchas de tinta de las telas. Una muestra de 0.1743 g de ácido oxálico *impuro* necesitó 39.82 mL de una solución de NaOH 0.08915 M para neutralizar por completo al ácido. No hay impurezas que causen acidez; calcule el porcentaje de pureza del $(COOH)_2$.

Estrategia

Se escribe la ecuación balanceada de la reacción y se calculan las moles de NaOH de la solución estándar. Luego se calcula la masa de $(COOH)_2$ que hay en la muestra, con lo cual se obtiene la información necesaria para calcular el porcentaje de pureza.



Ácido oxálico $(COOH)_2$.

Respuesta

La ecuación de la neutralización completa del $(COOH)_2$ con NaOH es

$$\underset{2\text{ mol}}{2NaOH} + \underset{1\text{ mol}}{(COOH)_2} \longrightarrow \underset{1\text{ mol}}{Na_2(COO)_2} + \underset{2\text{ mol}}{2H_2O}$$

▶ Cada molécula de $(COOH)_2$ tiene dos hidrógenos ácidos.

Dos moles de NaOH neutralizan por completo una mol de $(COOH)_2$; el número de moles de NaOH que reacciona es igual al volumen multiplicado por la molaridad de la solución.

$$\underline{?}\text{ mol de NaOH} = 0.03982\text{ L} \times \frac{0.08915\text{ mol de NaOH}}{\text{L}} = 0.003550\text{ mol de NaOH}$$

Ahora se calcula la masa de $(COOH)_2$ que reacciona con 0.003550 mol de NaOH.

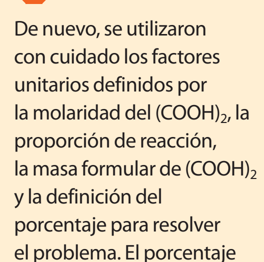
$$\underline{?}\text{ g de }(COOH)_2 = 0.003550\text{ mol de NaOH} \times \frac{1\text{ mol de }(COOH)_2}{2\text{ mol de NaOH}} \times \frac{90.04\text{ g de }(COOH)_2}{1\text{ mol de }(COOH)_2}$$

$$= 0.1598\text{ g de }(COOH)_2$$

La muestra de 0.1743 g contiene 0.1598 g de $(COOH)_2$, de modo que su porcentaje de pureza es

$$\%\text{ de pureza} = \frac{0.1598\text{ g de }(COOH)_2}{0.1743\text{ g de muestra}} \times 100\% = 91.68\%\text{ de }(COOH)_2\text{ puro}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 34.



De nuevo, se utilizaron con cuidado los factores unitarios definidos por la molaridad del $(COOH)_2$, la proporción de reacción, la masa formular de $(COOH)_2$ y la definición del porcentaje para resolver el problema. El porcentaje obtenido resulta razonable (menos del 100%).

Algunos químicos efectúan los cálculos ácido-base utilizando masas equivalentes; en las reacciones ácido-base, la masa del ácido (expresada en gramos) que contiene 6.022×10^{23} iones hidrógeno (1 mol) o que puede reaccionar con 6.022×10^{23} iones hidróxido (1 mol) se define como una *masa equivalente* del ácido. En forma semejante, la masa de base (expresada en gramos) que contiene 6.022×10^{23} iones hidróxido (1 mol) o que puede reaccionar con 6.022×10^{23} iones hidrógeno 1 (mol) se define como una *masa equivalente* de la base. Los resultados de estos cálculos siempre son idénticos a los del método en que se usan moles.

Reacciones de oxidación-reducción

En toda ecuación rédox balanceada, el aumento total del número de oxidación debe ser igual a la disminución total del número de oxidación. Los procedimientos para balancear ecuaciones rédox están elaborados para obtener estos resultados de equivalencia; muchas ecuaciones rédox pueden balancearse por inspección, pero es imprescindible aprender y dominar el método sistemático a fin de poder balancear ecuaciones difíciles.

Toda ecuación balanceada debe satisfacer dos criterios:

1. Debe estar balanceada por masa; esto es, tanto en los reactivos como en los productos debe haber igual número de átomos de cada tipo.
2. Debe estar balanceada por carga; la suma de cargas reales debe ser igual en ambos miembros (izquierdo y derecho) de la ecuación. En una *ecuación de unidades formulares*, la carga total de cada miembro debe ser igual a cero. En una *ecuación iónica neta* balanceada, la carga total de cada miembro puede no ser cero, pero debe ser igual en ambos miembros de la ecuación.

11.4 Balanceo de ecuaciones rédox

Para balancear una ecuación rédox, primero se separan y balancean por completo las ecuaciones que describen las semirreacciones de oxidación y reducción. Luego se iguala el número de electrones que se ganan y que se pierden en cada caso. Por último, las semirreacciones se suman para obtener la ecuación global balanceada. El procedimiento general se da a continuación.

▶ El procedimiento de balanceo que se presenta se conoce con el nombre de método de la semirreacción; las semirreacciones se emplean bastante en electroquímica (capítulo 21).

1. Se escribe la ecuación global sin balancear lo más completa posible, pero sin los iones espectadores.
2. Se escriben las semirreacciones de oxidación y de reducción sin balancear (éstas suelen ser incompletas y están sin balancear), y se escribe la fórmula completa de las moléculas y iones poliatómicos. Enlistar los estados de oxidación puede ayudar a identificar las semirreacciones de oxidación y reducción.
3. Se balancean por inspección todos los elementos de cada semirreacción, excepto H y O. A continuación use el diagrama de bloques de la sección 11.5 para balancear H y O en cada semirreacción.
4. Se balancea la carga de cada semirreacción agregando electrones como "productos" o "reactivos".
5. Se balancea la transferencia de electrones multiplicando las semirreacciones por los enteros adecuados.
6. Se suman las semirreacciones resultantes y se eliminan todos los términos comunes.
7. Se suman las especies comunes que aparezcan en el mismo miembro de la ecuación y se cancelan cantidades iguales de especies comunes que aparezcan en miembros opuestos de la ecuación en la misma cantidad. Los electrones *siempre* se cancelan.
8. Se verifica el balance de masa (igual número de átomos de cada tipo como reactivos y productos) y se verifica el balance de carga (carga total igual en ambos miembros de la ecuación).

ANALICE

Si los electrones no se cancelan en el paso 7, regrese y busque su error en los primeros pasos. Los estudiantes suelen presentar respuestas incorrectas que pueden evitarse con facilidad si ponen toda su atención en el balance de elementos y en el balance de carga.

Ejemplo 11.10 Balanceo de ecuaciones rédox

Un procedimiento analítico de utilidad comprende la oxidación de los iones yoduro a yodo elemental. Entonces el yodo elemental se titula con una solución estándar de tiosulfato de sodio, $Na_2S_2O_3$. El yodo oxida los iones $S_2O_3^{2-}$ a iones tetrationato, $S_4O_6^{2-}$, y se reduce a iones I^-. Escriba la ecuación iónica neta balanceada de esta reacción.

Estrategia

Se tienen las fórmulas de los dos reactivos y los dos productos, las cuales se utilizan para escribir tantas ecuaciones como sea posible. Se escriben y se balancean las semirreacciones adecuadas usando las reglas que acaban de mencionarse. Luego se suman las semirreacciones y se eliminan los términos comunes.

Respuesta

$$I_2 + S_2O_3^{2-} \longrightarrow I^- + S_4O_6^{2-}$$

$$I_2 \longrightarrow I^- \quad \text{(semirreacción de redn.)}$$

$$I_2 \longrightarrow 2I^-$$

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^- \quad \text{(semirreacción de redn. balanceada)}$$

$$S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} \quad \text{(semirreacción de oxn.)}$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-}$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^- \quad \text{(semirreacción de oxn. balanceada)}$$

▶ Cada I^2 gana $2e^-$. El I^2 se reduce porque es el agente oxidante.

▶ Cada ion $S_2O_3^{2-}$ pierde un e^-. El $S_2O_3^{2-}$ se oxida porque es el agente reductor.

▶ En la sección 6.5 se dio la definición de agentes oxidantes y reductores.

Cada semirreacción balanceada implica la transferencia de dos electrones. Debido a que existe el mismo número de electrones en los lados opuestos de cada semirreacción, podemos sumar directamente y cancelar los electrones en cada lado.

$$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

$$2S_2O_3^{2-} \longrightarrow S_4O_6^{2-} + 2e^-$$

$$I_2(s) + 2S_2O_3^{2-}(ac) \longrightarrow 2I^-(ac) + S_4O_6^{2-}(ac)$$

Verificación del balance de masa: hay un número igual de elementos en ambos miembros.
Verificación del balance de carga: en cada miembro hay una carga total de 4⁻.

11.5 Adición de H^+, OH^- o H_2O para balancear oxígeno e hidrógeno

Es común que se necesite más oxígeno o hidrógeno para efectuar el balance de masa en una reacción o semirreacción en solución acuosa. Sin embargo, se debe tener cuidado de no introducir otros cambios del número de oxidación o usar especies que en realidad no estén presentes en solución. No se debe agregar H_2 u O_2 a las ecuaciones porque estas especies no están presentes en soluciones acuosas; las soluciones ácidas no tienen concentraciones apreciables de iones OH^-; las soluciones básicas no tienen concentraciones importantes de iones H^+.

NALICE

Si aparece H^+, H_3O^+ u otra especie ácida en cualquiera de los miembros de una ecuación sin balancear, la solución es ácida. Si aparece OH^- u otra especie básica en cualquiera de los miembros de la ecuación sin balancear, la solución es básica.

En solución ácida: sólo se agrega H^+ o H_2O (*no* OH^- en solución ácida).
En solución básica: sólo se agrega OH^- o H_2O (*no* H^+ en solución básica).

En el siguiente diagrama se muestra cómo balancear hidrógeno y oxígeno.

En solución *ácida* o *neutra*:	En solución *básica*:
Para balancear O	Para balancear O
Por *cada* O que se necesite, se agrega *un* H_2O	Por *cada* O que se necesite, se agrega *un* H_2O
y ↓ luego	y ↓ luego
Para balancear H	Para balancear H
Por *cada* H que se necesite, se agrega *un* H^+	Por *cada* H que se necesite, se agrega *un* H_2O al miembro donde se necesite H *y* se agrega *un* OH^- en el *otro* miembro (Con esto se agrega H sin que cambie O.)

▶ En la sección 6.2, primero se escribió la *ecuación de unidades formulares*. Luego se separó toda especie ionizada o disociada en iones para obtener la *ecuación iónica total*. Por último, se eliminaron los iones espectadores para obtener la *ecuación iónica neta*. En los ejemplos 11.11 y 11.12 se invierte el procedimiento.

Cuando se están balanceando ecuaciones rédox, de ordinario se encuentra que es conveniente omitir los iones espectadores (sección 6.2) a fin de poner toda la atención en los procesos de oxidación y reducción. Se emplean los métodos que se presentan en este capítulo para balancear la ecuación iónica neta y, de ser necesario, se agregan los iones espectadores y se combinan las especies para escribir la ecuación balanceada de unidades formulares; en los ejemplos 11.11 y 11.12 se ilustra este enfoque.

Ejemplo 11.11 Ecuaciones iónicas netas (solución ácida)

Los iones permanganato oxidan el hierro(II) a hierro(III) en solución de ácido sulfúrico. Los iones permanganato se reducen a iones manganeso(II). Escriba la ecuación iónica neta balanceada de esta reacción.

Estrategia

Se usa la información dada para escribir la ecuación. A continuación se siguen los pasos 2 a 8 de la sección 11.4. La reacción ocurre en solución de H_2SO_4; se puede agregar H^+ y H_2O donde sea necesario para balancear H y O en las semirreacciones (paso 3).

Respuesta

$$Fe^{2+} + MnO_4^- \longrightarrow Fe^{3+} + Mn^{2+}$$

$$\overset{+2}{Fe^{2+}} \longrightarrow \overset{+3}{Fe^{3+}} \qquad \text{(semirreacción de oxn.)}$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^- \qquad \text{(semirreacción de oxn. balanceada)}$$

$$\overset{+7}{MnO_4^-} \longrightarrow \overset{+2}{Mn^{2+}} \qquad \text{(semirreacción de redn.)}$$

$$MnO_4^- + 8H^+ \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O \qquad \text{(semirreacción de redn. balanceada)}$$

En la semirreacción de oxidación interviene un electrón, y en la de reducción, cinco electrones. Ahora se balancea el número de electrones en cada semirreacción al multiplicarlas por un

© Cengage Learning/Charles D. Winters

El permanganato de potasio, KMn04, es un agente oxidante de uso común en el laboratorio.

factor entero. Luego se suman las dos ecuaciones miembro a miembro, con lo cual se obtiene la ecuación iónica neta balanceada.

$$5(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + 1e^-)$$
$$1(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$$

$$5Fe^{2+}(ac) + MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) \longrightarrow 5Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(\ell)$$

Verificación del balance de masa: en ambos miembros aparece el mismo número de todos los elementos.
Verificación del balance de carga: en cada miembro hay una carga total de 17+.

NALICE

En una ecuación iónica completamente balanceada, la carga total del lado izquierdo de la ecuación debe de ser igual a la carga total del lado derecho.

Ejemplo 11.12 Ecuaciones iónica total y de unidades formulares

Escriba las ecuaciones balanceadas iónica total y de unidades formulares del ejemplo 11.11 sabiendo que los reactivos fueron $KMnO_4$, $FeSO_4$ y H_2SO_4.

Estrategia

El ion espectador catiónico es K^+ y el ion espectador aniónico es SO_4^{2-}. El ion Fe^{3+} debe aparecer dos veces en el producto $Fe_2(SO_4)_3$, de suerte que debe haber un número par de átomos de Fe; por lo tanto, la ecuación iónica neta debe multiplicarse por dos para convertirse en

$$10Fe^{2+}(ac) + 2MnO_4^-(ac) + 16H^+(ac) \longrightarrow 10Fe^{3+}(ac) + 2Mn^{2+}(ac) + 8H_2O(\ell)$$

Con base en $10Fe^{2+}$ y $16H^+$, se agregan $18SO_4^{2-}$ al miembro de los reactivos de la ecuación, mismos que deben agregarse al miembro de los productos para que la ecuación quede balanceada. Con base en el $2MnO_4^-$, se agregan $2K^+$ a cada miembro de la ecuación.

▶ Las formulas $FeSO_4$ y H_2SO_4 nos indican que hay un SO_4^{2-} por cada Fe^{2+} y un SO_4^{2-} por cada dos H^+.

Respuesta

Ecuación iónica total

$$10[Fe^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)] + 2[K^+(ac) + MnO_4^-(ac)] + 8[2H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)] \longrightarrow$$
$$5[2Fe^{3+}(ac) + 3SO_4^{2-}(ac)] + 2[Mn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)] + 8H_2O(\ell) + [2K^+(ac) + SO_4^{2-}(ac)]$$

Ecuación de unidades formulares balanceada

$$10FeSO_4(ac) + 2KMnO_4(ac) + 8H_2SO_4(ac) \longrightarrow$$
$$5Fe_2(SO_4)_3(ac) + 2MnSO_4(ac) + K_2SO_4(ac) + 8H_2O(\ell)$$

Verificación del balance de masa: en ambos miembros aparece el mismo número de todos los elementos.
Verificación del balance de carga: no debe haber carga neta en ninguno de los miembros de una ecuación balanceada iónica total o de una de unidades formulares.

Ahora debe resolver el ejercicio 58.

Sugerencia para resolver problemas Conversión de ecuaciones iónicas en ecuaciones de unidades formulares

En la sección 6.2 se aprendió como convertir la ecuación de unidades formulares a la ecuación iónica neta. Para hacerlo, las fórmulas de *electrolitos fuertes* se convirtieron a sus iones y luego se cancelaron los *iones espectadores* de ambos miembros de la ecuación. Cuando se hace el balanceo de ecuaciones rédox, es común que se invierta este procedimiento, como se ilustra en el ejemplo 11.12. Para eliminar el exceso de carga que hay en una ecuación *iónica neta*, deben agregarse iones espectadores con carga negativa para combinarlos con reactivos de carga positiva y iones espectadores con carga positiva para combinarlos con reactivos de carga negativa. Todos los iones espectadores que se agreguen al miembro de los reactivos deben aparecer en el miembro de los productos. A continuación se combinan las especies para obtener unidades formulares completas.

NALICE

Los iones espectadores aparecen en solución a ambos lados de una ecuación iónica total y no conllevan a un cambio en la reacción química. Revise la sección 6.2 para que se asegure de que aprendió a reconocer iones espectadores.

¡PRECAUCIÓN!
Estos productos químicos domésticos comunes, amoniaco y blanqueador, nunca deben mezclarse, ya que reaccionan para formar cloramina (NH_2Cl), un compuesto volátil muy venenoso.

$$NH_3(ac) + ClO^-(ac) \longrightarrow NH_2Cl(ac) + OH^-(ac)$$

¡PRECAUCIÓN!
Estos productos químicos domésticos comunes, vinagre y blanqueador, nunca deben mezclarse, ya que reaccionan para formar cloro, un gas muy venenoso.

$$2H^+(ac) + ClO^-(ac) + Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2O(\ell)$$

NALICE

Considere que los iones espectadores del ejercicio 11.13 son Na^+, y escriba la ecuación iónica total y de unidades formulares para esta reacción.

Los blanqueadores domésticos de todas las marcas son soluciones de hipoclorito de sodio al 5%. El ion hipoclorito es un agente oxidante muy fuerte en solución básica y decolora las manchas dando sustancias incoloras.

Ejemplo 11.13 Balanceo de ecuaciones rédox (solución básica)

Los iones hipoclorito, ClO^-, en solución básica oxidan los iones cromito, CrO_2^-, a iones cromato, CrO_4^{2-}, y se reducen a iones cloruro. Escriba la ecuación iónica neta balanceada de esta reacción.

Estrategia

Se dan las fórmulas de dos reactivos y dos productos, y se escriben tantas ecuaciones como sea posible; la reacción ocurre en solución básica y se pueden agregar OH^- y H_2O donde sea necesario. Luego se escriben y balancean las semirreacciones adecuadas. Se iguala la transferencia de electrones, se suman las semirreacciones y se eliminan los términos comunes.

Respuesta

$$CrO_2^- + ClO^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + Cl^-$$

$$\overset{+3}{CrO_2^-} \longrightarrow \overset{+6}{CrO_4^{2-}} \qquad \text{(semirreacción de oxn.)}$$

$$CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O$$

$$CrO_2^- + 4OH^- \longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^- \qquad \text{(semirreacción de oxn. balanceada)}$$

$$\overset{+1}{ClO^-} \longrightarrow \overset{-1}{Cl^-} \qquad \text{(semirreacción de redn.)}$$

$$ClO^- + H_2O \longrightarrow Cl^- + 2OH^-$$

$$ClO^- + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^- + 2OH^- \qquad \text{(semirreacción de redn. balanceada)}$$

En la semirreacción de oxidación intervienen tres electrones y en la de reducción dos electrones; ahora se balancea la transferencia de electrones y luego se suman las dos semirreacciones miembro a miembro.

$$\begin{aligned} 2(CrO_2^- + 4OH^- &\longrightarrow CrO_4^{2-} + 2H_2O + 3e^-) \\ 3(ClO^- + H_2O + 2e^- &\longrightarrow Cl^- + 2OH^-) \\ \hline 2CrO_2^- + 8OH^- + 3ClO^- + 3H_2O &\longrightarrow 2CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3Cl^- + 6OH^- \end{aligned}$$

Se advierte que pueden eliminarse $6OH^-$ y $3H_2O$ de ambos miembros para obtener la ecuación iónica neta balanceada.

$$2CrO_2^-(ac) + 2OH^-(ac) + 3ClO^-(ac) \longrightarrow 2CrO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) + 3Cl^-(ac)$$

Verificación del balance de masa: en ambos miembros aparece el mismo número de todos los elementos.
Verificación del balance de carga: en cada miembro hay una carga total de 7−.

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

11.6 Cálculos en titulaciones rédox

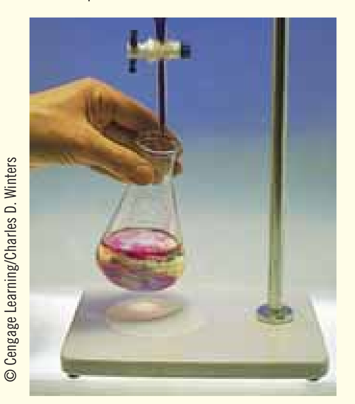
Un método de análisis cuantitativo de muestras que contienen sustancias *oxidables* o *reducibles* consiste en una **titulación rédox**. En estos análisis, se determina la concentración de una solución haciéndola reaccionar con una cantidad medida de solución *estándar* de un agente oxidante o reductor. Como en otros tipos de reacciones químicas, debe ponerse mucha atención en la proporción molar en que reaccionan los agentes oxidante y reductor. Esto es incluso más importante para titulaciones rédox donde la proporción de reacción 1:1, común para reacciones ácido-base, es rara.

El permanganato de potasio, $KMnO_4$, es un agente oxidante fuerte. Por años ha sido el "caballo de batalla" en las titulaciones rédox. Por ejemplo, en solución ácida, el $KMnO_4$ reacciona con sulfato de hierro(II), $FeSO_4$, según la ecuación balanceada del ejemplo siguiente. En estas titulaciones se usa un ácido fuerte como el H_2SO_4 (ejemplo 11.11).

▶ Por su color púrpura intenso, el $KMnO_4$ actúa como su propio indicador; una gota de solución de $KMnO_4$ 0.020 *M* imparte una coloración rosa a un litro de agua pura. Cuando se agrega una solución de $KMnO_4$ a una solución de un agente reductor, el punto final de la titulación se toma como el punto en el que aparece una coloración rosa tenue en la solución que se está titulando y que persiste por lo menos 30 segundos.

Ejemplo 11.14 Titulación rédox

¿Qué volumen de solución de $KMnO_4$ 0.0250 *M* se necesita para oxidar 40.0 mL de solución de $FeSO_4$ 0.100 *M* en solución de ácido sulfúrico (figura 11.2)?



© Cengage Learning/Charles D. Winters

© Charles D. Winters

A La solución casi incolora de $FeSO_4$ se titula con $KMnO_4$ de color púrpura intenso.

B El punto final se alcanza cuando la solución se vuelve rosa debido a un exceso *muy pequeño* de $KMnO_4$. Aquí se agregó un exceso considerable de $KMnO_4$ para poder fotografiar el color rosa.

Figura 11.2

Estrategia

La ecuación balanceada del ejemplo 11.11 da la proporción de reacción, 1 mol de MnO_4^-/5 mol de Fe^{2+}. A continuación calculamos las moles de Fe^{2+} que se van a titular, con lo cual pueden calcularse las moles de MnO_4^- que se necesitan *y* el volumen que contiene estas moles de $KMnO_4$.

Respuesta

La proporción de reacción es

$$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5Fe^{2+}(ac) \longrightarrow 5Fe^{3+}(ac) + Mn^{2+}(ac) + 4H_2O(\ell)$$

Proporción de rxn: 1 mol ... 5 mol

El número de moles de Fe^{2+} que se va a titular es

$$\underline{?}\ \text{mol de } Fe^{2+} = 40.0\ \text{mL} \times \frac{0.100\ \text{mol de } Fe^{2+}}{1000\ \text{mL}} = 4.00 \times 10^{-3}\ \text{mol de } Fe^{2+}$$

Se utiliza la ecuación balanceada para obtener las moles de MnO_4^- que se necesitan.

$$\underline{?}\ \text{mol de } MnO_4^- = 4.00 \times 10^{-3}\ \text{mol de } Fe^{2+} \times \frac{1\ \text{mol de } MnO_4^-}{5\ \text{mol de } Fe^{2+}} = 8.00 \times 10^{-4}\ \text{mol de } MnO_4^-$$

Cada unidad formular de $KMnO_4$ tiene un ion MnO_4^-; por lo tanto,

$$1\ \text{mol de } KMnO_4 = 1\ \text{mol de } MnO_4^-$$

El volumen de solución de $KMnO_4$ 0.0250 *M* que contiene 8.00×10^{-4} moles de $KMnO^4$ es de

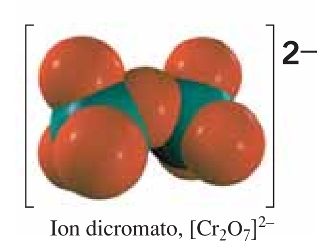
$$\underline{?}\ \text{mL de soln de } KMnO_4 = 8.00 \times 10^{-4}\ \text{mol de KMn O4} \times \frac{1000\ \text{mL de soln de KMnO4}}{0.0250\ \text{mol de } KMnO_4}$$

$$= 32.0\ \text{mL de soln de } KMnO_4$$

Ahora debe resolver los ejercicios 62 y 64.

Una mol de $KMnO_4$ contiene una mol de iones MnO_4^-; por lo tanto, el número de moles de $KMnO_4$ *siempre* es igual al número de moles de iones MnO_4^- que se requiere en una reacción. En forma semejante, una mol de $FeSO_4$ contiene una mol de iones Fe^{2+}.

Como antes, el problema pudo solucionarse al construir cuidadosamente los factores unitarios incluyendo la proporción de reacción. Las concentraciones de las soluciones de $FeSO_4$ y $KMnO_4$ son similares, por lo que es razonable que los volúmenes requeridos para la solución sean similares.



Ion dicromato, $[Cr_2O_7]^{2-}$

© Cengage Learning/Charles Steele

$Cr_2(SO_4)_3$ es verde en solución ácida. $K_2Cr_2O_7$ es naranja en solución ácida.

Hablemos de terminología. La reacción involucra iones MnO_4^- y Fe^{2+} en solución ácida. La fuente de iones MnO_4^- generalmente es el compuesto iónico soluble $KMnO_4$. Dichas soluciones contienen cationes (en este caso, K^+). Usualmente nos referimos a ellas como "soluciones de permanganato". De igual manera, al referirnos a las "soluciones de hierro(II)" sin especificar cuál es el anión.

El dicromato de potasio, $K_2Cr_2O_7$, es otro agente oxidante de uso común; sin embargo, debe utilizarse un indicador cuando se titulan agentes reductores con soluciones de dicromato; el $K_2Cr_2O_7$ es de color naranja y su producto de reducción, Cr^{3+}, es verde. Ninguno de sus colores es tan intenso como el de $KMNO_4$, y la transición de naranja a verde no es muy distinguible. Por ello, debe utilizarse un indicador de color intenso con $Cr_2O_7^{2-}$.

Se considerará la oxidación de iones sulfito, $SO3^{2-}$, a iones sulfato, SO_4^{2-}, con iones $Cr_2O_7^{2-}$ en presencia de un ácido fuerte como el ácido sulfúrico. Primero se balancea la ecuación.

$$\overset{+6}{Cr_2O_7^{2-}} \longrightarrow \overset{+3}{Cr^{3+}} \qquad \text{(semirreacción de redn.)}$$

$$Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+}$$

$$14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$$

$$6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad \text{(semirreacción de redn. balanceada)}$$

$$\overset{+4}{SO_3^{2-}} \longrightarrow \overset{+6}{SO_4^{2-}} \qquad \text{(semirreacción de oxn.)}$$

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$$

$$SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \qquad \text{(semirreacción de oxn. balanceada)}$$

Ahora se iguala la transferencia de electrones, se suman las semirreacciones balanceadas y luego se eliminan términos comunes.

$$(6e^- + 14H^+ + Cr_2O_7^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O) \qquad \text{(reducción)}$$

$$3(SO_3^{2-} + H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^-) \qquad \text{(oxidación)}$$

$$8H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 3SO_4^{2-}(ac) + 4H_2O(\ell)$$

La ecuación balanceada dice que la proporción de reacción es 3 mol de SO_3^{2-}/mol de $Cr_2O_7^{2-}$ o 1 mol de $Cr_2O_7^{2-}$/3 mol de SO_3^{2-}. El dicromato de potasio es la fuente común de iones $Cr_2O_7^{2-}$ y el Na_2SO_3 es la fuente común de iones SO_3^{2}; en consecuencia, la proporción de reacción precedente puede expresarse como 1 mol de $K_2Cr_2O_7$/3 mol de Na_2SO_3.

Ejemplo 11.15 Titulación rédox

Una muestra de 20.00 mL de Na_2SO_3 se tituló con 36.30 mL de solución de $K_2Cr_2O_7$ 0.05130 *M* en presencia de H_2SO_4. Calcule la molaridad de la solución de Na_2SO_3.

Estrategia

Se pueden calcular las milimoles de $Cr_2O_7^{2-}$ que hay en la solución estándar. A continuación se usa la ecuación balanceada de la sección precedente, la cual da la proporción de reacción 3 mmol SO_3^{2-}/1 mmol $Cr_2O_7^{2-}$; la proporción de reacción permite calcular las milimoles de SO_3^{2-} (Na_2SO_3) que reaccionaron y la molaridad de la solución.

mL de soln de $Cr_2O_7^{2-}$ ⟶ mmol de $Cr_2O_7^{2-}$ ⟶ mmol de SO_3^{2-} ⟶ soln de SO_3^{2-} *M*

Respuesta

Por la explicación de la sección precedente, se conoce la ecuación balanceada y la proporción de reacción.

$$\underset{3\text{ mmol}}{3SO_3^{2-}} + \underset{1\text{ mmol}}{Cr_2O_7^{2-}} + 8H^+ \longrightarrow 3SO_4^{2+} + 2Cr^{3+} + 4H_2O$$

Las milimoles de $Cr_2O_7^{2-}$ que se consumieron son

$$\underline{?}\text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-} = 36.30\text{ mL} \times \frac{0.05130\text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-}}{\text{mL}} = 1.862\text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-}$$

Las milimoles de SO_3^{2-} que reaccionaron con 1.862 mmol de $Cr_2O_7^{2-}$ son

$$\underline{?}\ \text{mmol de } SO_3^{2-} = 1.862 \text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-} \times \frac{3 \text{ mmol de } SO_3^{2-}}{1 \text{ mmol de } Cr_2O_7^{2-}} = 5.586 \text{ mmol de } SO_3^{2-}$$

La solución de Na_2SO_3 contiene 5.586 mmol de SO_3^{2-} (o 5.586 mmol de Na_2SO_3). Su molaridad es

$$\underline{?}\ \frac{\text{mmol de } Na_2SO_3}{\text{mL}} = \frac{5.586 \text{ mmol de } Na_2SO_3}{20.00 \text{ mL}} = Na_2SO_3\ 0.2793\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 66.

ANALICE

Los volúmenes para las soluciones de Na_2SO_3 y $K_2Cr_2O_7$ son similares, por lo que es razonable que sus concentraciones sean similares. Una vez más, es conveniente expresar la molaridad en mmol de soluto/mL de solución.

TÉRMINOS CLAVE

Agente oxidante Sustancia que oxida a otra sustancia y se reduce.

Agente reductor Sustancia que reduce a otra sustancia y se oxida.

Bureta Instrumento de vidrio, de ordinario graduado en intervalos de 0.1 mL, que se emplea para depositar soluciones volumétricas de manera cuantitativa (gota a gota).

Estándar primario Sustancia de alto grado de pureza conocido que experimenta una reacción invariable con otro reactivo de interés.

Estándar secundario Solución que se titula con un estándar primario. Solución estándar de un estándar secundario.

Indicador En titulaciones ácido-base, compuesto orgánico que exhibe colores diferentes en soluciones de distinta acidez; se utiliza un indicador seleccionado en forma adecuada para determinar el punto en el que la reacción entre dos solutos es completa.

Milimol 1/1000 de mol.

Molaridad (*M*) Moles de soluto por litro de solución o milimoles de soluto por mililitro de solución.

Oxidación Incremento algebraico del número de oxidación; puede corresponder a una pérdida de electrones.

Punto de equivalencia Punto en el que han reaccionado los reactivos en cantidades químicamente equivalentes.

Punto final Punto en el cual un indicador cambia de color y la titulación se detiene.

Reacción de oxidación-reducción Reacción en la que ocurren la oxidación y la reducción en forma simultánea; también se conoce con el nombre de *reacción rédox*.

Reacción rédox Reacción de oxidación-reducción.

Reducción Disminución algebraica del número de oxidación; puede corresponder a una ganancia de electrones.

Semirreacción Porción de oxidación o reducción de una reacción rédox.

Solución estándar Solución cuya concentración se conoce con exactitud.

Titulación Proceso en el que una solución de un reactivo, el titulante, se agrega con cuidado a una solución de otro reactivo y se mide el volumen de titulante requerido para que la reacción sea completa.

Titulación ácido-base Análisis cuantitativo de la cantidad o concentración de un ácido o base en una muestra mediante la observación de su reacción con una cantidad o concentración conocida de una base o ácido.

Titulación rédox Análisis cuantitativo de la cantidad o concentración de un agente oxidante o agente reductor de una muestra mediante la observación de su reacción con una cantidad o concentración conocidas de un agente oxidante o un agente reductor.

Valoración Proceso mediante el cual se determina con exactitud la concentración de una solución por titulación con una cantidad de un estándar primario que se conoce con exactitud.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Molaridad

1. ¿Por qué la molaridad puede describirse como un “método conveniente” para expresar la concentración de soluciones?

2. ¿Por qué la molaridad de una solución tiene el mismo número ya sea que se exprese en mol/L o mmol/mL?

3. Calcule la molaridad de las soluciones que tienen las siguientes masas de soluto en el volumen indicado:

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

a) 35.5 g de H_3AsO_4 en 500 mL de solución, *b*) 8.33 g de $(COOH)_2$ en 600 mL de solución, *c*) 8.25 g de $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ en 750 mL de solución.

4. ¿Cuál es la molaridad de una solución que se prepara por solución de 41.4 g de sulfato de magnesio en agua suficiente para producir 3.00 L de solución?
5. Hay 85.0 g de nitrato de hierro(II) en 850 mL de una solución. Calcule la molaridad de esta solución.
6. Calcule la molaridad de una solución que contiene el 39.77% en masa de H_2SO_4. La densidad relativa de la solución es de 1.305.
7. Calcule la molaridad de una solución que contiene el 19.0% en masa de HNO_3. La densidad relativa de la solución es de 1.11.
8. Si se mezclan 225 mL de solución de HCl 3.35 *M* con 426 mL de solución de NaOH 1.77 *M*, ¿cuál es la molaridad de la solución de NaCl resultante? Considere que los volúmenes son aditivos.
9. ¿Cuál es la molaridad de la sal que se forma cuando se mezclan 750 mL de HCl 3.00 *M* y 750 mL de LiOH 3.00 *M*? Considere que los volúmenes son aditivos. Dé el nombre y la fórmula de la sal que se forma.
10. El yoduro de potasio a veces se emplea en sustitución del cloruro de sodio por las personas que no toleran la sal de mesa. Calcule la molaridad de la solución de KI que resulta al mezclar 55.5 mL de solución de HI 8.99 *M* y 35.4 mL de solución de KOH 14.1 *M*. Considere que los volúmenes son aditivos.
11. Si se diluyen 25.0 mL de HCl 1.50 *M* hasta 500 mL, ¿cuál es la concentración molar del ácido diluido?
12. ¿Cuál es la concentración de yoduro de bario que se forma cuando se mezclan 7.50 mL de $Ba(OH)_2$ 0.135 *M* y 19.4 mL de HI 0.104 *M*?
13. ¿Cuál es la concentración de cloruro de amonio que se forma cuando se mezclan 21.0 mL de HCl 12.0 *M* y 17.5 mL de NH_3 8.00 *M*?
14. Si se mezclan 250 mL de solución de H_3PO_4 5.52 *M* y 775 mL de solución de NaOH 5.52 *M*, la solución resultante será _________ molar en Na_3PO_4 y _________ molar en _________.
15. Si se mezclan 100 mL de solución de HCl 0.200 *M* y 200 mL de solución de $Ba(OH)_2$ 0.0400 *M*, la solución resultante será _________ molar en $BaCl_2$ y _____________ molar en _________.
16. Una solución de vinagre contiene el 5.11% de ácido acético. Su densidad es de 1.007 g/mL. ¿Cuál es su molaridad?
17. Una solución de amoniaco casero contiene el 5.03% de amoniaco. Su densidad es de 0.979 g/mL. ¿Cuál es su molaridad?
18. ▲ *a*) ¿Qué volúmenes de soluciones de NaOH 3.25 *M* y H_3PO_4 4.50 *M* se necesitan para formar 1.00 mol de Na_3PO_4? *b*) ¿Qué volúmenes de las soluciones se necesitan para formar 1.00 mol de Na_2HPO_4?

Valoración y titulaciones ácido-base

19. Defina y ejemplifique los términos siguientes en forma concisa y clara: *a*) solución estándar, *b*) titulación, *c*) estándar primario, *d*) estándar secundario.
20. Describa la preparación de una solución estándar de NaOH, un compuesto que absorbe tanto CO_2 como H_2O del aire.
21. Señale la diferencia entre *ecuación iónica neta* y *ecuación de unidades formulares*.
22. *a*) ¿Qué es el ftalato ácido de potasio, KHF? *b*) ¿Cuál es su uso más importante?
23. ¿Por qué el carbonato de sodio se usa como estándar primario en titulaciones o valoraciones de ácidos?
24. ¿Qué volumen de solución de ácido acético 0.145 *M* neutralizaría por completo 21.58 mL de solución de $Ba(OH)_2$ 0.105 *M*?
25. ¿Qué volumen de solución de hidróxido de potasio 0.150 *M* neutralizaría por completo 29.1 mL de solución de H_2SO_4 0.100 *M*?
26. Calcule la molaridad de una solución de HNO_3 si 19.55 mL de la solución neutralizan 0.2040 g de Na_2CO_3.
27. Si 35.38 mL de solución de ácido sulfúrico reaccionan por completo con 0.3545 g de Na_2CO_3, ¿cuál es la molaridad de la solución de ácido sulfúrico?
28. Una solución de hidróxido de sodio se valoró con ftalato ácido de potasio. Con los datos siguientes, calcule la molaridad de la solución de NaOH.

masa de KHF	0.5536 g
lectura de la bureta antes de la titulación	0.23 mL
lectura de la bureta después de la titulación	37.26 mL

29. Calcule la molaridad de una solución de KOH si 30.68 mL de solución de KOH reaccionaron con 0.4178 g de ftalato ácido de potasio, KHF.

Tableta de antiácido reaccionando con una solución de HCl

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

30. Las tabletas de carbonato de calcio pueden usarse como antiácido y como fuente de calcio dietético. En la etiqueta de un recipiente de tabletas de antiácido genérico se indica que cada tableta contiene 900 mg de carbonato de calcio. ¿Qué volumen de HCl 1.0 *M* puede neutralizar el carbonato de calcio de una tableta?

31. ¿Qué volumen de H_2SO_4 9.00 *M* reacciona con 65.5 mL de NaOH 6.00 *M* para dar una solución de Na_2SO_4? ¿Qué volumen de agua debe ser agregado a la solución resultante para obtener solución de Na_2SO_4 1.25 *M*?

32. *a*) ¿Cuáles son las propiedades de un estándar primario ideal? *b*) ¿Qué importancia tiene cada propiedad?

33. La solución del estándar secundario de NaOH del ejercicio 28 se utilizó para titular una solución de HCl de concentración desconocida. Una muestra de 30.00 mL de la solución de HCl necesitó 28.21 mL de la solución de NaOH para neutralizarla por completo. ¿Cuál es la molaridad de la solución de HCl?

34. ▲ Una muestra impura de 1.00 g de $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ se disolvió en agua y se tituló con solución estándar de NaOH. En la titulación se ocuparon 19.16 mL de solución de NaOH 0.298 *M*. Calcule el porcentaje de $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$ en la muestra. Suponga que la muestra no contiene impurezas ácidas.

35. ▲ Una muestra de 25.0 mL de $Ca(OH)_2$ 0.0500 *M* se agregó a 10.0 mL de HNO_3 0.100 *M*. *a*) ¿La solución resultante es ácida o básica? *b*) ¿Cuántas moles de ácido o base hay en exceso? *c*) ¿Qué volumen de $Ca(OH)_2$ 0.0500 *M* o de HNO_3 0.100 *M* se necesitaría para neutralizar por completo la solución?

36. ▲ Una tableta de antiácido cuyo ingrediente activo es carbonato de calcio necesitó 26.8 mL de HCl 0.112 *M* para neutralización completa. ¿Qué masa de $CaCO_3$ contenía la tableta?

37. ▲ El ácido butírico, cuya fórmula empírica es C_2H_4O, desprende un olor como de mantequilla rancia. El ácido tiene un hidrógeno ionizable por molécula; una muestra de 1.00 g de ácido butírico se neutralizó con 36.28 mL de solución de NaOH 0.3132 *M*. ¿Cuáles son *a*) la masa molecular y *b*) la fórmula molecular del ácido butírico?

38. ¿Cuál es la molaridad de una solución de hidróxido de sodio, NaOH, si se necesitan 41.4 mL de esta solución para reaccionar con 37.5 mL de solución de ácido nítrico 0.0342 *M* según la reacción siguiente?

$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O(\ell)$$

39. ¿Cuál es la molaridad de una solución de hidróxido de sodio, NaOH, si se necesitan 41.4 mL de esta solución para reaccionar con 37.5 mL de solución de ácido nítrico 0.0342 *M* según la reacción siguiente?

$$HNO_3 + NaOH \longrightarrow NaNO_3 + H_2O(\ell)$$

40. ¿Cuál es la molaridad de una solución que contiene 0.978 g de H_3PO_4 en 185 mL de solución? ¿Cuántos mililitros de esta solución pueden neutralizarse por completo con 11.58 mL de NaOH 0.454 *M*?

41. ¿Cuál es la molaridad de una solución que contiene el 19.6% en masa de ácido sulfúrico? La densidad de la solución es de 1.14 g/mL. ¿Cuántos mililitros de esta solución pueden neutralizarse por completo con 11.58 mL de NaOH 0.454 *M*?

42. Calcule la molaridad de una solución que contiene 8.6 g de ácido arsénico, H_3AsO_4, en agua suficiente para hacer 475 mL de solución. ¿Cuántos mililitros de esta solución pueden neutralizarse por completo con 11.58 mL de NaOH 0.454 *M*?

43. ¿Qué volumen en mililitros es necesario para que una solución 0.512 NaOH 0.512 *M* reaccione por completo con 25.0 mL de H_2SO_4 0.234 *M*?

44. Calcule la molaridad de una solución de HCl si 39.1 ml de esta solución reaccionan con 0.483 g de Na_2CO_3.

$$2HCl + Na_2CO_3 \longrightarrow 2NaCl + CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

45. Para reducir al mínimo el efecto de los errores de lectura de la bureta, las titulaciones que se efectúan con una bureta de 50 mL son más exactas cuando los volúmenes de titulante son de 35 a 45 mL. Sugiera el intervalo de masas de muestra que consumirían entre 35 y 45 mL para valorar las soluciones con las concentraciones aproximadas siguientes. *a*) NaOH 0.0533 *M* usando ftalato ácido de potasio, un ácido monoprótico. *b*) KOH 0.0895 *M* usando el estándar primario ácido benzoico (C_6H_5COOH), un ácido monoprótico.

46. ▲ El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, se usa por lo común como ingrediente activo de tabletas antiácidas. Un estudiante analizó una tableta de antiácido para determinar la masa porcentual de $Mg(OH)_2$. Para ello disolvió una tableta con masa de 1.462 g en 25.00 mL de HCl 0.953 *M* y neutralizó el HCl que no reaccionó. En la neutralización se ocuparon 12.29 mL de NaOH 0.602 *M*. Calcule la masa porcentual de $Mg(OH)_2$ de la tableta antiácida.

47. El vinagre es una solución acuosa de ácido acético, CH_3COOH. Suponga que se titula una muestra de 25.00 mL de vinagre con 17.62 mL de solución valorada de NaOH 0.1045 *M*. *a*) ¿Cuál es la molaridad del ácido acético de este vinagre? *b*) ¿Qué masa de ácido acético hay en 1.000 L de vinagre?

Balanceo de ecuaciones rédox

En los ejercicios 48 y 49, escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares de las reacciones descritas en palabras.

48. ▲ *a*) El hierro reacciona con el ácido clorhídrico para formar cloruro de hierro(II) acuoso e hidrógeno gaseoso. *b*) El cromo reacciona con el ácido sulfúrico para dar sulfato de cromo(III) acuoso e hidrógeno gaseoso. *c*) El estaño reacciona con el ácido nítrico concentrado para formar oxido de estaño(IV), dióxido de nitrógeno y agua.

49. *a*) El carbono reacciona con el ácido nítrico concentrado caliente para formar dióxido de carbono, dióxido de nitrógeno y agua. *b*) El sodio reacciona con el agua para formar hidróxido de sodio acuoso e hidrógeno gaseoso. *c*) El zinc reacciona con una solución de hidróxido de sodio

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

para formar tetrahidroxizincato de sodio e hidrógeno gaseoso. (El ion tetrahidroxizincato es $[Zn(OH)_4]^{2-}$.)

50. El cobre es un metal de uso muy amplio; antes de soldarlo con latón, se limpia sumergiéndolo en ácido nítrico. El HNO_3 oxida al Cu a iones Cu^{2+} y se reduce a NO. El otro producto es agua; escriba las ecuaciones de unidades formulares y iónica neta balanceada de la reacción; hay HNO_3 en exceso.

© Cengage Learning/Charles Steele

El cobre se limpia al sumergirlo en ácido nítrico

51. Balancee las siguientes ecuaciones; en cada ecuación diga qué se oxida, qué se reduce, cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

a) $Cu(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} CuO(s) + NO_2(g) + O_2(g)$

b) $Hg_2Cl_2(s) + NH_3(ac) \longrightarrow Hg(\ell) + HgNH_2Cl(s) + NH_4^+(ac) + Cl^-(ac)$

c) $Ba(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ba(OH)_2(ac) + H_2(g)$

52. Balancee las siguientes ecuaciones; en cada ecuación diga qué se oxida, qué se reduce, cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

a) $MnO_4^-(ac) + H^+(ac) + Br^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + Br_2(\ell) + H_2O(\ell)$

b) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + H^+(ac) + I^-(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + I_2(s) + H_2O(\ell)$

c) $MnO_4^-(ac) + SO_3^{2-}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell)$

d) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + Fe^{2+}(ac) + H^+(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + Fe^{3+}(ac) + H_2O(\ell)$

53. Balancee las siguientes ecuaciones iónicas. En cada ecuación diga qué se oxida, qué se reduce, cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

a) $C_2H_4(g) + MnO_4^-(ac) + H^+(ac) \longrightarrow CO_2(g) + Mn^{2+}(ac) + H_2O(\ell)$

b) $H_2S(ac) + H^+(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow Cr^{3+}(ac) + S(s) + H_2O(\ell)$

c) $ClO_3^-(ac) + H_2O(\ell) + I_2(s) \longrightarrow IO_3^-(ac) + Cl^-(ac) + H^+(ac)$

d) $Cu(s) + H^+(ac) + SO_4^{2-}(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + H_2O(\ell) + SO_2(g)$

54. El destapacaños Drano se compone de hidróxido de sodio y lascas de aluminio. Cuando se agrega Drano al agua, el NaOH se disuelve con rapidez y con gran desprendimiento de calor. El Al reduce al agua en solución básica para formar iones $[Al(OH)_4]^-$ y H_2 gaseoso que produce burbujeo. Escriba las ecuaciones de unidades formulares y iónica neta balanceadas de esta reacción.

© Cengage Learning/Charles Steele

La reacción Drāno

55. Balancee las ecuaciones iónicas siguientes: en cada ecuación diga qué se oxida, qué se reduce, cuál es el agente oxidante y cuál el agente reductor.

a) $Cr(OH)_4^-(ac) + OH^-(ac) + H_2O_2(ac) \longrightarrow CrO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell)$

b) $MnO_2(s) + H^+(ac) + NO_2^-(ac) \longrightarrow NO_3^-(ac) + Mn^{2+}(ac) + H_2O(\ell)$

c) $Sn(OH)_3^-(ac) + Bi(OH)_3(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Sn(OH)_6^{2-}(ac) + Bi(s)$

d) $CrO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) + HSnO_2^-(ac) \longrightarrow CrO_2^-(ac) + OH^-(ac) + HSnO_3^-(ac)$

56. En las siguientes reacciones, decida cuál reactivo se oxida y cuál se reduce. Indique cuál es el agente reductor y cuál es el agente oxidante.

a) $Cr_2O_7^{2-}(ac) + 3Sn^{2+}(ac) + 14H_3O^+(ac) \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 3Sn^{4+}(ac) + 21H_2O(\ell)$

b) $FeS(s) + 3NO_3^-(ac) + 4H_3O^+(ac) \longrightarrow 3NO(g) + SO_4^{2-}(ac) + Fe^{3+}(ac) + 6H_2O(\ell)$

57. Balancee las siguientes ecuaciones iónicas en solución ácida. Si es necesario, puede agregar H^+ o H_2O (pero no OH^-).

a) $P_4(s) + NO_3^-(ac) \longrightarrow H_3PO_4(ac) + NO(g)$

b) $H_2O_2(ac) + MnO_4^-(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + O_2(g)$

c) $HgS(s) + Cl^-(ac) + NO_3^-(ac) \longrightarrow HgCl_4^{2-}(ac) + NO_2(g) + S(s)$

d) $HBrO(ac) \longrightarrow Br^-(ac) + O_2(g)$

58. Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas de las reacciones dadas. A continuación, utilice los reactivos que

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

aparecen entre paréntesis para convertir cada ecuación iónica neta balanceada en ecuación balanceada de unidades formulares.

a) $MnO_4^- + C_2O_4^{2-} + H^+ \longrightarrow$
$Mn^{2+} + CO_2(g) + H_2O(\ell)$
($KMnO_4$, HCl y $K_2C_2O_4$)

b) $Zn + NO_3^- + H^+ \longrightarrow Zn_2^+ + NH_4^+ + H_2O(\ell)$
(Zn(s) y HNO_3)

59. Escriba ecuaciones balanceadas para las siguientes semirreacciones. Especifique si se trata de una oxidación o una reducción.

a) $H_2O_2(ac) \longrightarrow O_2(g)$ (en ácido)
b) $H_2C_2O_4(ac) \longrightarrow CO_2(g)$ (en ácido)
c) $NO_3^-(ac) \longrightarrow NO(g)$ (en ácido)
d) $MnO_4^-(ac) \longrightarrow MnO2(s)$ (en base)

60. Escriba ecuaciones iónicas netas balanceadas de las reacciones dadas. A continuación, utilice los reactivos que aparecen entre paréntesis para convertir cada ecuación iónica neta balanceada en ecuación balanceada de unidades formulares.

a) $Zn(s) + Cu^{2+} \longrightarrow Cu(s) + Zn^{2+}$ (Zn y $CuSO_4$)
b) $Cr(s) + H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + H_2(g)$ (Cr y H_2SO_4)

61. Balancee las siguientes ecuaciones rédox. Todas ocurren en solución básica.

a) $Al(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac) + H_2(g)$
b) $CrO_4^{2-}(ac) + SO_3^{2-}(ac) \longrightarrow$
$Cr(OH)_3(s) + SO_4^{2-}(ac)$
c) $Zn(s) + Cu(OH)_2(s) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(ac) + Cu(s)$
d) $HS^-(ac) + ClO_3^-(ac) \longrightarrow S(s) + Cl^-(ac)$

Titulaciones rédox

62. ▲ ¿Qué volumen de $KMnO_4$ 0.233 *M* se requiere para oxidar 25.0 mL de $FeSO_4$ 0.150 *M* en solución ácida?

63. ¿Qué volumen de $K_2Cr_2O_7$ 0.142 *M* se necesita para oxidar 70.0 mL de Na_2SO_3 0.100 *M* en solución ácida? Entre los productos hay iones Cr^{3+} y SO_4^{2-}.

64. ¿Qué volumen de $KMnO_4$ 0.190 *M* se requiere para oxidar 27.0 mL de KI 0.150 *M* en solución ácida? Entre los productos hay iones Mn^{2+} e I_2.

65. ¿Qué volumen de $K_2Cr_2O_7$ 0.190 *M* se necesita para oxidar 27.0 mL de KI 0.250 *M* en solución ácida? Los productos incluyen iones Cr^{3+} e I_2.

66. *a*) La molaridad de una solución de tiosulfato de sodio, $Na_2S_3O_3$, es de 0.1442 *M*. 37.00 mL de esta solución reaccionan con 28.85 mL de solución de I_2. Calcule la molaridad de la solución de I_2.

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 \longrightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

b) Se necesitaron 35.32 mL de la solución de I_2 para titular una muestra que contiene As_2O_3. Calcule la masa en gramos de As_2O_3 (197.8 g/mol) en la muestra.

$$As_2O_3 + 5H_2O(\ell) + 2I_2 \longrightarrow 2H_3AsO_4 + 4HI$$

67. Los iones cobre(II), Cu^{2+}, pueden determinarse mediante la ecuación neta

$$2Cu^{2+} + 2I^- + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow 2CuI(s) + S_4O_6^{2-}$$

Una muestra de 4.115 g que contiene $CuSO_4$ y KI en exceso se tituló con 32.55 mL de solución de $Na_2S_2O_3$ 0.2214 *M*. ¿Cuál es el porcentaje de $CuSO_4$ (159.6 g/mol) en la muestra?

68. ¿Qué volumen de solución de ion nitrato 5.0 *M* se necesita para reaccionar con 35 mL de solución de ion sulfuro 0.75 *M*? (*Sugerencia*: la ecuación no esta balanceada.)

$NO_3^- + S^{2-} \longrightarrow NO + S(s)$ (solución ácida)

69. ▲ El hierro de una muestra de 6.675 g que contiene Fe_2O_3 se reduce a Fe^{2+}. El Fe^{2+} se tituló con 14.42 mL de $K_2Cr_2O_7$ 0.1467 *M* en solución ácida.

$$6Fe^{2+} + Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O(\ell)$$

Encuentre *a*) la masa de Fe y *b*) el porcentaje de hierro en la muestra.

70. Calcule la molaridad de una solución que contiene 14.6 g de $KMnO_4$ en 750 mL de solución que va a utilizarse en una reacción en que se forma MnO_4^{2-} como producto de reducción.

71. ▲ Una muestra de 0.855 g de una mena de hierro se disuelve en ácido y se convierte en Fe(II). La muestra se oxida con 36.50 mL de solución de sulfato cérico, $Ce(SO_4)_2$ 0.161 *M*. El ion Ce(IV), Ce^{4+}, se reduce a ion Ce^{3+}. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la reacción. *b*) ¿Cuál es el porcentaje de hierro en la mena?

Ejercicios mixtos

72. Calcule la molaridad del soluto en una solución que contiene
a) 0.0618 g de $MgNH_4PO_4$ en 250 mL de solución
b) 16.8 g de $NaCH_3COO$ en 300 mL de solución
c) 0.0250 g de CaC_2O_4 en 750 mL de solución
d) 2.20 g de $(NH_4)_2SO_4$ en 400 mL de solución

73. Calcule la molaridad de una solución de ácido sulfúrico si 38.75 mL reaccionan por completo con 0.3911 g de carbonato de sodio.

74. Encuentre las milimoles de HCl que reaccionan con 25.5 mL de NaOH 0.298 *M*. ¿Qué volumen de solución de HCl 0.606 *M* contiene esta cantidad de HCl?

75. ¿Cuál es la composición de la solución final cuando se mezclan 25.5 mL de solución de NaOH 0.298 *M* y 24.5 mL de solución de HCl 0.410 *M*?

76. ¿Qué volumen de HCl 0.1153 *M* se necesita para neutralizar por completo 1.98 g de $Ca(OH)_2$?

77. ¿Qué masa de NaOH se necesita para neutralizar 34.50 mL de HCl 0.1036 *M*? Si la concentración del NaOH disponible es 0.1533 *M*, ¿qué volumen se necesitará?

78. ¿Qué volumen de solución de H_2SO_4 0.296 *M* se necesita para neutralizar por completo 34.4 mL de solución de KOH 0.296 *M*?

79. ¿Qué volumen de solución de H_2SO_4 0.344 *M* se necesita para neutralizar por completo 34.4 mL de solución de KOH 0.255 *M*?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

80. ¿Qué volumen de solución de hidróxido de sodio 0.1945 *M* se necesita para neutralizar por completo 24.91 mL de solución de H_2SO_4 0.1023 *M*?

81. En ocasiones se emplea ácido benzoico, C_6H_5COOH, como estándar primario en la valoración de soluciones de bases. Una muestra de 1.862 g de este ácido se neutraliza con 35.00 mL de solución de NaOH. ¿Cuál es la molaridad de la solución de la base?

$$C_6H_5COOH(s) + NaOH(ac) \longrightarrow C_6H_5COONa(ac) + H_2O(\ell)$$

82. Encuentre el volumen de solución de HI 0.245 *M* para titular

a) 25.0 mL de NaOH 0.100 *M*

b) 0.503 g de $AgNO_3$ ($Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI(s)$)

c) 0.621 g de $CuSO_4$ ($2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI(s) + I_2(s)$)

Ejercicios conceptuales

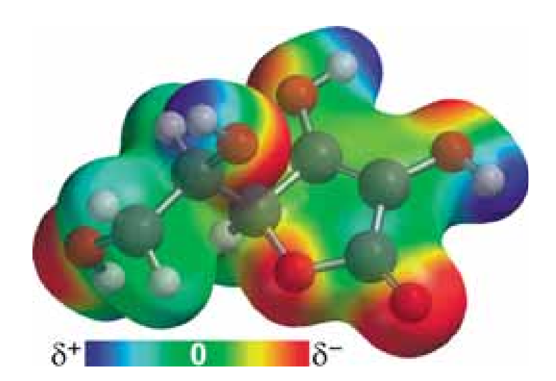
83. Describa cómo prepararía 1.00 L de solución de NaCl 1.00×10^{-6} *M* utilizando una balanza en la que se pueden medir masas con aproximación de 0.01 g.

84. El ácido ascórbico (vitamina C), junto con otras propiedades conocidas, actúa como antioxidante. La siguiente ecuación ilustra sus propiedades antioxidantes.

$$H_2C_6H_6O_6 \longrightarrow C_6H_6O_6 + H_2(g)$$

¿Qué es un antioxidante? Asigne los números de oxidación. En esta reacción, ¿la vitamina C se oxida o se reduce?

© Cengage Learning/Charles D. Winters



85. Para cada una de estas sustancias, mencione por lo menos una razón por la cual no sería un buen estándar primario para valorar soluciones acuosas de bases; ácido benzoico, C_6H_5COOH, grado técnico (99% de pureza); cloruro de calcio, $CaCl_2$, que es higroscópico; ácido quenodesoxicólico, $C_{24}H_{40}O_4$, un ácido monoprótico sintetizado en el hígado a partir de colesterol; ácido crómico, H_2CrO_4; ácido cianhídrico HCN; ácido fluorhídrico, HF; ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$, que es insoluble en agua; ácido sulfúrico, H_2SO_4.

86. Cuando 100 mL de una solución de HCl 0.100 *M* y 100 mL de NaOH 0.100 *M* se mezclan,

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

0.0100 mol de HCl reaccionan por completo con 0.0100 mol de NaOH, produciendo 0.0100 mol de NaCl. Suponiendo que la cantidad de agua producida por la reacción es despreciable, la molaridad de la sal en la solución resultante es NaCl 0.0500 *M*. ¿La cantidad de agua producida es realmente despreciable? Calcule el volumen de agua producido por la reacción. Añada este volumen al volumen final de la reacción (200 mL). ¿La concentración de agua producida es significativa? Si los volúmenes iniciales fueran 100 mL de HCl 0.100 *M* y 100 mL de NaOH 0.100 *M*, ¿la suma de las moléculas de agua producidas al final de la reacción sería significativa?

Construyendo su conocimiento

87. En la formación de 1.00 mol de agua, ¿en cuál reacción se consume más ácido nítrico?

a) $3Cu(s) + 8HNO_3(ac) \longrightarrow 3Cu(NO_3)_2(ac) + 2NO(g) + 4H_2O(\ell)$

b) $Al_2O_3(s) + 6HNO_3(ac) \longrightarrow 2Al(NO_3)_3(ac) + 3H_2O(\ell)$

c) $4Zn(s) + 10HNO_3(ac) \longrightarrow 4Zn(NO_3)_2(ac) + NH_4NO_3(ac) + 3H_2O(\ell)$

88. La limonita es una mena de hierro que contiene $2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$. Una muestra de 0.5166 g de limonita se disuelve en ácido y se trata en forma tal para convertir todo el hierro en iones ferrosos, Fe^{2+}. Esta muestra requiere 42.96 mL de solución de dicromato de sodio, $Na_2Cr_2O_7$, 0.02130 *M* para titularla. El Fe^{2+} se oxida a Fe^{3+} y el $Cr_2O_7^{2-}$ se reduce a Cr^{3+}. ¿Cuál es el porcentaje de hierro de la limonita? Si su respuesta es de más del 100% de limonita, ¿a qué conclusión llega suponiendo que los datos analíticos son correctos?

89. En ciertas regiones de Estados Unidos, uno de los productos problemáticos de una planta de tratamiento de aguas es el $Mg(OH)_2$, un precipitado gelatinoso que se forma durante el ablandamiento del agua. Se sugirió que en vez de traspalear el precipitado para sacarlo del tanque durante la limpieza, el $Mg(OH)_2$ se neutralizara con ácido clorhídrico para obtener un compuesto soluble, $MgCl_2$; así, el tanque podría lavarse con agua limpia. Calcule el volumen de HCl 12.0 *M* que se necesita para neutralizar 3750 L de solución que contiene 1.50 g de $Mg(OH)_2$ por litro.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

90. Cuando se mezclan soluciones de nitrato de plata y cloruro de calcio se forma un precipitado blanco pesado. El análisis químico indica que el precipitado es cloruro de plata. ¿Qué masa de cloruro de plata se produce si 95 mL de nitrato de plata 6.0 *M* se mezclan con 40 mL de cloruro de calcio 6.0 *M*?

91. Una muestra de 0.500 g de un ácido monoprótico cristalino se disolvió en agua suficiente para obtener 100 mL de solución. En la neutralización de la solución resultante se emplearon 75.0 mL de NaOH 0.150 *M*. ¿Cuántas moles de ácido había en la solución inicial de ácido?

92. La concentración típica de ácido clorhídrico del jugo gástrico tiene un valor aproximado de 8×10^{-2} *M*. Alguien experimenta "acidez estomacal" cuando el contenido de ácido en el estómago es de casi 1.0×10^{-1} *M* de HCl. Una tableta antiácida contiene 334 mg del ingrediente activo, $NaAl(OH)_2CO_3$. Suponga que usted tiene acidez estomacal y que en el estómago hay 800 mL de HCl 1.0×10^{-1} *M*. Calcule las milimoles de HCl que hay en su estómago y las milimoles de HCl que *puede* neutralizar la tableta. ¿Cuál es mayor? (En la reacción de neutralización se forman NaCl, $AlCl_3$, CO_2 y H_2O.)

93. Un ácido monoprótico cristalino desconocido se analiza por titulación con una solución de NaOH 0.295 *M*. 1.880 g del ácido requiere 27.82 mL de la base para ser neutralizado. ¿Cuál es la masa molecular del ácido?

94. ▲ Pocas reacciones rédox presentan más de una semirreacción de oxidación. Balancear las ecuaciones para estas reacciones es más complicado; sin embargo, las múltiples semirreacciones están relacionadas estequiométricamente. Mantenga la proporción correcta de los elementos y balancee los electrones que se transfieren multiplicándolos por el mismo entero. Balancee la ecuación iónica total para una reacción de una solución básica. Puede añadir OH^- o H_2O según sea necesario (pero no H^+).

$$CrI_3 + H_2O_2 \longrightarrow CrO_4^{2-} + IO_4^-$$

¿Cuál se oxida, cuál se reduce, cuál es el agente oxidante y cuál es el agente reductor?

95. Escriba una fórmula de Lewis para el anión SiF_6^{2-} cuyo ácido precursor es el ácido débil H_2SiF_6. Utilice la teoría RPECV para predecir la forma del SiF_6^{2-}.

96. El grabado en vidrio con ácido fluorhídrico puede representarse mediante la reacción simplificada del sílice con HF.

$$SiO_2(s) + HF(ac) \longrightarrow H_2SiF_6(ac) + H_2O(\ell)$$

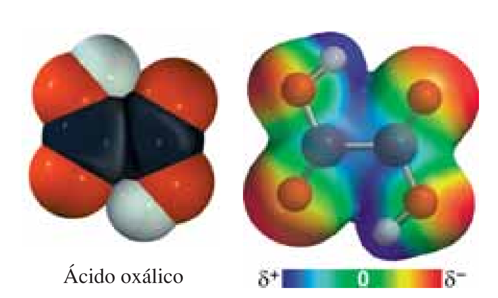
Ésta es una reacción ácido-base en la que se usa un ácido débil para producir un ácido aún más débil. ¿Es ésta también una reacción de oxidación-reducción? Balancee la ecuación.

97. El ácido oxálico, un compuesto venenoso, se encuentra en ciertos vegetales como las espinacas y el ruibarbo, pero en concentraciones muy por debajo de los límites de toxicidad. Los fabricantes de jugo de espinaca verifican en forma rutinaria la concentración de su producto mediante un análisis de ácido oxálico, para evitar problemas en cuanto a una concentración inesperadamente alta de este producto químico. En el análisis se hace una titulación de ácido oxálico con permanganato de potasio, según la ecuación neta siguiente.

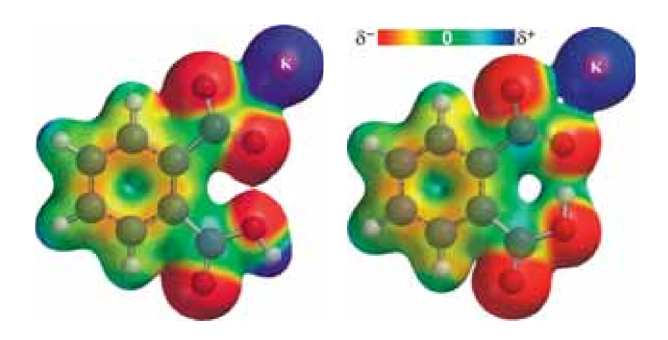
$$5H_2C_2O_4 + 2MnO_4^- + 6H^+ \longrightarrow 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O(\ell)$$

Calcule la molaridad de una solución de ácido oxálico que requiere 23.2 mL de permanganato 0.127 *M* para titular una alícuota de 25.0 mL de la solución.

Espinaca y ruibarbo



98. ▲ Considere las dos gráficas de potencial de carga electrostática del ftalato ácido de potasio (KHF) que se muestran a continuación. ¿Cuál es la más estable (tiene menor energía) y por qué?



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

99. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y encuentre información sobre las bebidas de cola. *a*) ¿Cuáles son los ácidos presentes de forma típica en las bebidas de cola? *b*) ¿Cuál es la molaridad aproximada del principal ácido utilizado en las bebidas de cola?

100. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y encuentre información sobre los términos siguientes. Defina tres de los cuatro términos siguientes en relación con las titulaciones: *a*) alícuota, *b*) analito, *c*) titulante y *d*) titulación rechazada.

101. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y encuentre información sobre los conceptos siguientes. Defina tres de los cuatro términos siguientes en relación con las titulaciones: *a*) titulación por retroceso, *b*) menisco cóncavo, *c*) titulación de Karl Fischer y *d*) error de paralaje.

102. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y encuentre información sobre "química de las piscinas". Defina alcalinidad total. ¿Por qué el propietario de una piscina debe interesarse en la alcalinidad total?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Gases y teoría cinético-molecular

© Jim Lozouski/Shutterstock.com

La baja densidad del aire caliente atrapado dentro de estos globos provoca que se eleven hacia la atmosfera más densa.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Comprender las propiedades de los gases y comparar gases, líquidos y sólidos
- Describir cómo se mide la presión
- Utilizar y entender la escala de temperatura absoluta (Kelvin)
- Describir las relaciones entre presión, volumen, temperatura y cantidad de gas (ley de Boyle, ley de Charles, ley de Avogadro y ley combinada de los gases) y sus limitaciones
- Utilizar de manera adecuada las leyes de Boyle, de Charles, de Avogadro y la ley combinada de los gases para calcular los cambios de presión, volumen, temperatura y cantidad de gas
- Calcular densidades de gases y el volumen molar estándar
- Utilizar la ecuación de los gases ideales para efectuar cálculos de presión, volumen, temperatura y cálculos de moles relacionados con muestras gaseosas
- Determinar las masas y fórmulas moleculares de sustancias gaseosas a partir de las propiedades medidas de los gases
- Describir el comportamiento de las mezclas gaseosas y predecir sus propiedades (ley de Dalton de las presiones parciales)
- Efectuar cálculos sobre gases que intervienen en reacciones químicas
- Aplicar la teoría cinético-molecular de los gases para describir la coherencia de esta teoría con las leyes observadas de los gases
- Describir el movimiento molecular, y la efusión y difusión de los gases
- Describir las características moleculares a las que se debe el comportamiento no ideal de los gases y explicar cuándo es importante este comportamiento fuera de la idealidad

12.1 Comparación de sólidos, líquidos y gases

La materia existe en la Tierra en tres estados físicos: sólido, líquido y gaseoso. En el estado sólido, el H_2O se conoce como hielo, en estado líquido se llama agua y en estado gaseoso vapor de agua. La mayor parte de las sustancias, pero no todas, pueden existir en estos tres estados. Cuando se calientan, la mayoría de los sólidos se convierten en líquidos y la mayoría de los líquidos se convierten en gases. Los gases y líquidos se conocen con el nombre de **fluidos** porque fluyen con libertad; los sólidos y líquidos suelen llamarse **fases condensadas** porque tienen densidades mucho más grandes que las de los gases. En la tabla 12.1 aparece la densidad de unas cuantas sustancias comunes en estado físico diferente.

Como lo indican los datos de la tabla 12.1, los sólidos y líquidos son mucho más densos que los gases. Las moléculas están muy separadas en los gases y mucho más cerca en los líquidos y sólidos; por ejemplo, el volumen de una mol de agua líquida es casi de 18 mililitros, en tanto que una mol de vapor de agua ocupa casi 30 600 mililitros a 100 °C a presión atmosférica. Los gases se comprimen con facilidad y ocupan por completo cualquier recipiente en el que se encuentren confinados. Esto nos dice que las moléculas en un gas están muy lejos unas de otras en relación a sus tamaños y que las interacciones entre ellas son débiles. Debido a que están tan separadas, las moléculas gaseosas no interactuarían una con la otra si no fuera por su rápido movimiento y colisiones frecuentes.

► Los líquidos *volátiles* se evaporan fácilmente. Su punto de ebullición es bajo, normalmente entre temperatura ambiente y cerca de 80 °C.

Todos los cases pueden licuarse por enfriamiento y compresión. A temperatura ambiente o una temperatura ligeramente superior, los líquidos volátiles se evaporan fácilmente para formar gases. El término **vapor** se refiere al gas que se forma por evaporación de un líquido o sublimación de un sólido. Solemos usar este término cuando un sólido o líquido permanece en contacto con el gas.

Tabla 12.1 Densidad y volumen molar de tres sustancias a presión atmosférica*

Sustancia	Sólido		Líquido (20 °C)		Gas (100 °C)	
	Densidad (g/mL)	*Volumen molar (mL/mol)*	*Densidad (g/mL)*	*Volumen molar (mL/mol)*	*Densidad (g/mL)*	*Volumen molar (mL/mol)*
Agua (H_2O)	0.917 (0 °C)	19.6	0.998	18.0	0.000588	30 600
Benceno (C_6H_6)	0.899 (0 °C)	86.9	0.876	89.2	0.00255	30 600
Tetracloruro de carbono (CCl_4)	1.70 (−25 °C)	90.5	1.59	96.8	0.00503	30 600

*El volumen molar de una sustancia es el volumen que ocupa una mol de esa sustancia.

12.2 Composición de la atmosfera y algunas propiedades comunes de los gases

Muchas sustancias químicas importantes son gases en condiciones ambientales; la atmosfera de la Tierra es una mezcla de gases y partículas de líquidos y sólidos (tabla 12.2); sus componentes gaseosos más importantes son el N_2 (p. e. = −195.79 °C) y el O_2 (p. e. = −182.98 °C), pero también hay concentraciones menores de otros gases. Todos los gases son *miscibles*, esto es, se mezclan por completo *a menos* que reaccionen entre sí.

Varios científicos —en forma notable Torricelli (1643), Boyle (1660), Charles (1787) y Graham (1831)— sentaron las bases experimentales en las que se basa nuestra comprensión actual sobre los gases. Sus investigaciones mostraron que

1. Los gases se comprimen con facilidad a volúmenes pequeños; esto es, su densidad puede acrecentarse por un aumento de presión.
2. Los gases ejercen presión sobre sus alrededores y, a su vez, debe ejercerse presión para confinarlos.
3. Los gases se expanden sin límite alguno, de suerte que las muestras gaseosas ocupan por completo y de manera uniforme el volumen de cualquier recipiente.
4. Los gases se difunden entre sí, de modo tal que cuando se colocan muestras de gases en el mismo recipiente se mezclan por completo; por el contrario, los diferentes gases de una mezcla no se separan en reposo.
5. La cantidad y propiedades de los gases se describen en términos de la temperatura, presión, volumen ocupado y numero de moléculas presente; por ejemplo, una muestra de gas ocupa mayor volumen a la misma presión cuando está caliente que cuando está frío; sin embargo, el número de moléculas no cambia.

Tabla 12.2 Composición del aire seco

Gas	% en volumen
N_2	78.09
O_2	20.94
Ar	0.93
CO_2	0.03*
He, Ne, Kr, Xe	0.002
CH_4	0.00015*
H_2	0.00005
Todos los otros combinados†	<0.00004

*Variable.

†La humedad atmosférica varía en forma considerable.

▶ Investigar cuatro variables a la vez es difícil; en las secciones 12.4 a 12.8 se verá cómo estudiar dos variables a la vez, y en la sección 12.9 se consolidan estas descripciones en una relación sencilla, es decir, la ecuación de los gases ideales.

12.3 Presión

La **presión** se define como fuerza por unidad de área; por ejemplo, libras por pulgada cuadrada (lb/pulg^2), que se conocen como *psi*. Como se verá, la presión puede expresarse en muchas unidades distintas. El **barómetro** de mercurio es un dispositivo sencillo para medir la presión atmosférica. En la figura 12.1a se ilustra la parte básica del barómetro de mercurio: un tubo de vidrio (de aproximadamente 800 mm de longitud) se sella por un extremo, se llena con mercurio

Difusión de vapor de bromo en aire. En el pequeño recipiente interno se colocó un poco de bromo líquido (*café rojizo oscuro*). Conforme el líquido se evapora, el gas café rojizo resultante se difunde hasta llenar el recipiente más grande.

y se invierte con cuidado sobre un recipiente que también contiene mercurio, sin dejar que entre aire. El mercurio dentro del tubo desciende al nivel al cual la presión del aire sobre la superficie de mercurio del recipiente iguala al empuje gravitacional hacia abajo del mercurio que está en el tubo. La presión del aire se mide en términos de la altura de la columna de mercurio, esto es, la distancia vertical entre la superficie del mercurio del recipiente abierto y la del interior del tubo cerrado. La presión que ejerce la atmosfera es igual a la presión que ejerce la columna de mercurio.

Los barómetros de mercurio son sencillos y muy conocidos, de modo que la presión gaseosa suele expresarse en términos de milímetros de mercurio (mm Hg o sólo mm). La unidad **torr** se introdujo recientemente para indicar la presión y se define como 1 torr = 1 mm Hg.

▶ Se le dio el nombre *torr* a la unidad de presión en honor de Evangelista Torricelli (1608-1647), quien inventó el barómetro de mercurio.

Un **manómetro** de mercurio consiste en un tubo en forma de U que se llena en forma parcial con mercurio; un extremo está abierto a la atmosfera y el otro se conecta a un recipiente que contiene gas (véase la figura 12.1b,c).

La presión atmosférica varía con las condiciones atmosféricas y la distancia sobre el nivel del mar. La presión atmosférica disminuye con la altitud porque hay una masa menor de aire sobre el lugar. Casi la mitad de la materia de la atmosfera se encuentra a menos de 6000 m sobre el nivel del mar. Por lo tanto, a 6000 metros, la presión atmosférica sólo será de casi la mitad de la del nivel del mar. Los alpinistas y los pilotos utilizan barómetros portátiles para determinar la altitud (figura 12.2). A nivel del mar, a una latitud de 45°, la presión atmosférica promedio soporta una columna de mercurio de 760 mm de altura de un barómetro simple de mercurio cuando el mercurio y el aire están a 0 °C. Esta presión promedio al nivel del mar de 760 mm Hg recibe el nombre de una atmosfera de presión.

▶ Una unidad de presión de uso mundial es el bar y es casi igual a una atmosfera de presión:

1.00 bar = 100. kPa
1.00 atm = 1.01 bar

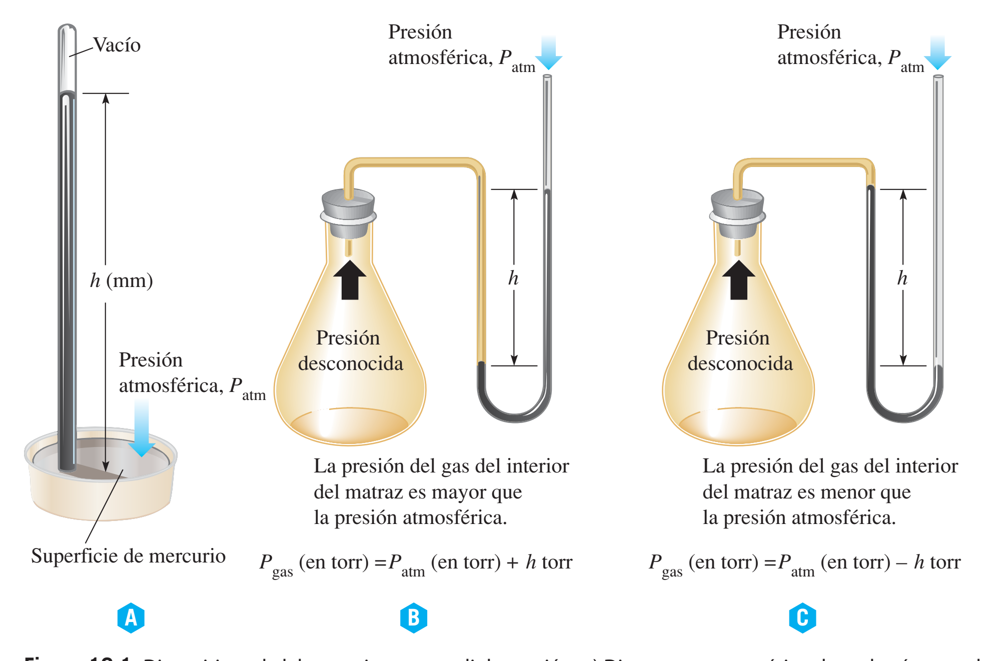


Figura 12.1 Dispositivos de laboratorio para medir la presión. *a*) Diagrama esquemático de un barómetro de extremo cerrado. A nivel de la superficie inferior de mercurio, la presión tanto fuera como dentro del tubo debe ser igual a la presión de la atmosfera. No hay aire dentro del tubo, de modo tal que la única presión que se ejerce es la de la columna de mercurio de altura *h* mm; por lo tanto, la presión atmosférica debe ser igual a la presión que ejercen *h* mm Hg, o *h* torr. *b*) El barómetro de mercurio de dos brazos recibe el nombre de manómetro. En esta muestra, la presión del gas dentro del matraz *es mayor* que la presión atmosférica externa. A nivel de la superficie inferior de mercurio, la presión total sobre el mercurio del extremo izquierdo debe ser igual a la presión total sobre el mercurio del extremo derecho. La presión que ejerce el gas es igual a la presión externa *más* la presión que ejerce la columna de mercurio de altura *h* mm o P_{gas} (en torr) = P_{atm} (en torr) + h torr. *c*) Cuando la presión del gas que se mide en el manómetro es *menor* que la presión atmosférica externa, la presión que ejerce la atmosfera es igual a la presión del gas *más* la presión que ejerce la columna de mercurio, o $P_{atm} = P_{gas} + h$. Puede hacerse el reordenamiento para escribir P_{gas} (en torr) = P_{atm} (en torr) – h torr.

© Charles D. Winters

A Barómetro comercial de mercurio.

© Leonard Lessin/Photo Researchers, Inc.

B Barómetro portátil. Este tipo recibe el nombre de barómetro *aneroide* ("sin líquido"). Parte del aire se extrae de la cámara hermética hecha con un metal flexible y ligero. Cuando cambia la presión atmosférica, el aire que queda dentro de la caja se expande o se contrae (ley de Boyle) y hace que se desplacen la superficie flexible de la cámara y una aguja ajustada con un resorte que se desplaza por la escala.

© 1994 Joseph P. Sinnot – Fundamental Photographs

C Calibrador de neumáticos. Este tipo de medidor registra la presión "relativa", esto es, la *diferencia* entre la presión interna y la presión atmosférica externa. Por ejemplo, cuando el medidor marca 30 psi (libras por pulgada cuadrada), la presión total del gas dentro del neumático es de 30 psi + 1 atm, o casi 45 psi, y en terminología ingenieril se le llama psig (g = gauge, "calibrador"). Para todos los cálculos que involucren presión, se debe utilizar la presión total y no la presión del calibrador.

Figura 12.2 Algunos dispositivos comerciales para medir la presión.

una atmosfera (atm) = 760 mm Hg a 0 °C = 760 torr

La unidad SI de presión es el **pascal** (Pa), la cual se define como la presión que ejerce un newton sobre un área de un metro cuadrado. Por definición, un *newton* (N) es la fuerza que se requiere para dar a una masa de un kilogramo una aceleración de un metro por segundo. En símbolos, un newton se representa como

► La aceleración es el cambio de velocidad (m/s) por unidad de tiempo (s), m/s^2.

$$1\ \text{N} = \frac{1\ \text{kg} \cdot \text{m}}{\text{s}^2} \quad \text{así que} \quad 1\ \text{Pa} = \frac{1\ \text{N}}{\text{m}^2} = \frac{1\ \text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}^2}$$

Una atmosfera de presión = 1.01325×10^5 Pa o 101.325 kPa.

12.4 Ley de Boyle: relación volumen-presión

Robert Boyle (1627-1691) realizó los primeros experimentos sobre el comportamiento de los gases. En un experimento típico (figura 12.3), una muestra de gas se atrapa en un tubo en forma de U y se deja ahí hasta que la temperatura sea constante; entonces se registran el volumen y la diferencia de alturas de las dos columnas de mercurio; esta diferencia de alturas más la presión de la atmosfera representa la presión del gas. La adición de más cantidad de mercurio al tubo hace que aumente la presión y, por lo tanto, cambia la altura de la columna de mercurio, lo cual trae consigo una disminución del volumen del gas; en la figura 12.4a aparecen los resultados tabulados de varios experimentos.

Boyle demostró que, a temperatura constante, el producto de la presión y el volumen, $P \times V$, de una muestra dada de gas siempre arrojaba la misma cantidad.

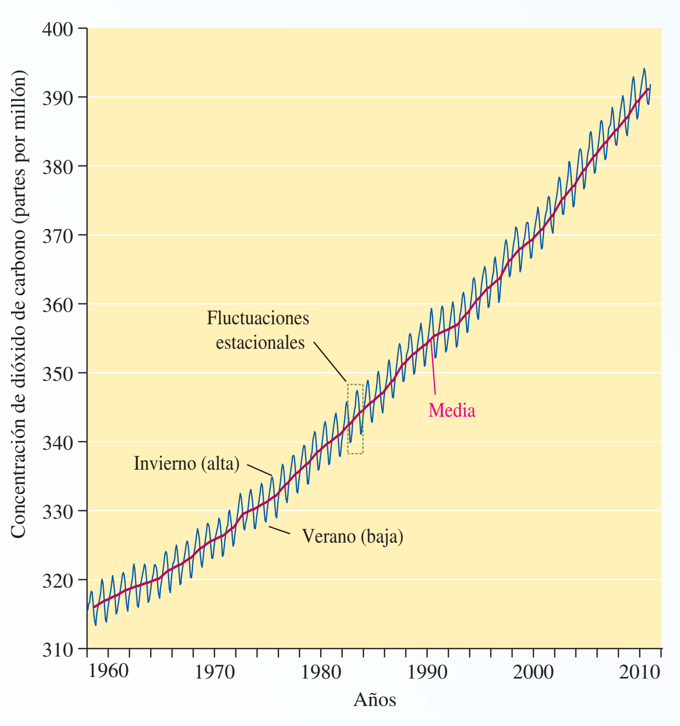
Efecto invernadero y cambio climático

Durante el siglo XX el gran incremento en el uso de combustibles fósiles provocó un aumento significativo de la concentración de dióxido de carbono, CO_2, en la atmosfera. Desde 1750 (justo antes de la Revolución Industrial) la concentración de CO_2 en la atmosfera se incrementó en un 37%. Desde el 2000, la aceleración de la velocidad anual de producción de CO_2 se ha incrementado a más del 3% desde el 1.1% anual para principios de la década de 1990. Los científicos creen que la concentración del CO_2 atmosférico pudo duplicarse al iniciar el siglo XXI, en comparación con el nivel que tenía justo antes de la Revolución Industrial. La curva de la figura *a*) muestra el aumento escalonado creciente de la concentración atmosférica de CO_2.

La energía solar llega a la Tierra en forma de luz. Ni el CO_2 ni el vapor de agua absorben la luz visible de la luz solar, de modo que no evitan que llegue a la superficie terrestre; sin embargo, la energía que libera la Tierra en forma de radiación infrarroja (calor) de baja energía es absorbida con facilidad por el CO_2 y H_2O (como lo hacen el vidrio o plástico en los invernaderos). Así, parte del calor que la Tierra debe perder para mantener la temperatura puede quedar atrapado en la atmosfera, lo cual provoca un aumento de temperatura [figura *b*)]. Este fenómeno, que recibe el nombre de *efecto invernadero*, ha sido tema de mucha discusión entre los científicos y de muchos artículos en la prensa popular.

El Panel Intergubernamental sobre Cambio Climático (IPCC, por su sigla en inglés) ha resumido los modelos que predicen el clima. El resumen del IPCC indica que la temperatura media de la superficie global aumentará entre 1.1 y 6.4 °C (2.0 a 11.5 °F) durante el siglo XXI. Esto puede no parecer mucho. Un cambio incluso de 4 a 5 °C; sin embargo, se considera que es suficiente como para causar cambios climáticos drásticos, convirtiendo tierra que es productiva actualmente en desiertos, y alterando el hábitat de muchos animales y plantas más allá de su capacidad de adaptación. Otra consecuencia drástica de este pequeño aumento de temperatura podría ser la fusión de los cascos polares de hielo. El aumento resultante del nivel del mar, aunque sea sólo de unos cuantos metros, significa que el agua inundaría las ciudades costeras como Los Ángeles, Nueva York y Houston y las áreas costeras bajas del sur de Florida y Luisiana, en EUA. A escala mundial, los efectos serían devastadores.

Los bosques y las selvas de la Tierra desempeñan un rol crucial en el mantenimiento del balance de gases en la atmosfera porque eliminan el CO_2 y suministran O_2. La destrucción masiva, por razones económicas, de áreas forestales densas como los bosques tropicales amazónicos de Sudamérica ha sido mencionada como otro contribuyente a largo plazo de problemas ambientales a nivel global; más de 3 millones de kilómetros cuadrados de zonas forestales ahora son tierras estériles por alguna razón y por lo menos el 60% de esta tierra ahora es inútil. Los científicos ambientalistas estiman que si se reforestara una cuarta parte de esta la vegetación absorbería 1100 millones de toneladas de CO_2 al año. Otros



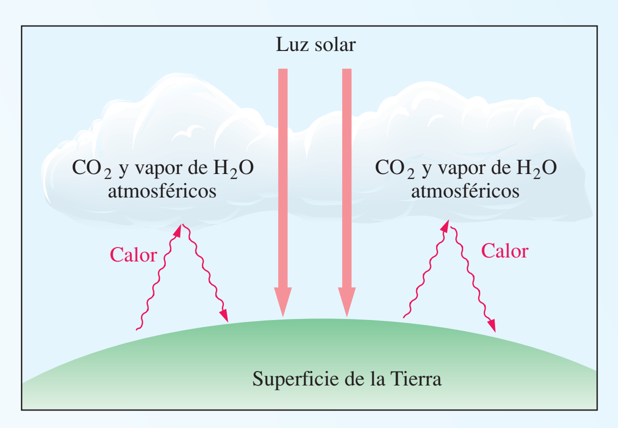
***a*) Gráfica de la concentración promedio mensual de CO_2 en partes por millón, medida en el Observatorio de Mauna Loa, Hawái, alejado de fuentes importantes de CO_2 que provienen de actividades humanas. Las fluctuaciones anuales ocurren porque las plantas del hemisferio norte absorben CO_2 en primavera y lo liberan en otoño cuando decaen.**

A una temperatura dada, el producto de la presión y el volumen de una masa definida de gas es constante.

$$PV = k \ (T \text{ y } n \text{ constantes})$$

Esta relación es la **ley de Boyle**, el valor de k depende de la cantidad (moles, n) de gas y de la temperatura, T; las unidades de k dependen de las unidades en que se expresen el volumen (V) y la presión (P).

Cuando se traza una gráfica del volumen de un gas en función de la presión a temperatura constante, la curva que se genera es media hipérbola. La figura 12.4b es un ejemplo gráfico de esta relación inversa; cuando el volumen se traza en función de la recíproca de la presión, $1/P$,



***b*) Efecto invernadero. La luz visible pasa a través del H_2O y CO_2 atmosféricos, pero el calor que irradia la superficie terrestre es absorbido por estos gases.**

científicos son más escépticos en cuanto a la influencia del CO_2 que producimos los humanos sobre los cambios climáticos y, desde luego, de si el calentamiento es un fenómeno significativo o si es simplemente otro de los ciclos calor-frío identificados que han tenido lugar durante la historia de la Tierra. No obstante, aun los observadores más escépticos parecen estar de acuerdo en que la administración responsable del planeta necesita que se haga algo de manera razonable para reducir la producción de gases invernadero, en primer lugar el CO_2, y que esto conlleva a disminuir nuestra dependencia energética de los combustibles fósiles. A pesar de los problemas técnicos y políticos de la eliminación de los desechos, una solución posible es que algún día se utilice la energía nuclear como fuente esencial para ahorro de la energía eléctrica.

A la larga, gran parte del CO_2 se absorberá en la vasta cantidad de agua de los océanos, donde el sistema amortiguador carbonato-bicarbonato casi podría contrarrestar por completo todo efecto adverso de la acidez del agua de los océanos. Puede resultar irónico, pero hay pruebas que sugieren que otros tipos de contaminación del aire en forma de materia corpuscular podrían contrarrestar en forma parcial el efecto invernadero. Las partículas reflejan la radiación visible (solar) en lugar de absorberla y bloquean parte de ella cuando entra a la atmosfera. Sin embargo, parece insensato depender de una forma de contaminación para contrarrestar los efectos de otra, por lo que la solución real de los problemas ambientales actuales, como el efecto invernadero, no está sujeto a arreglos rápidos, sino que depende de esfuerzos de cooperación internacionales a largo plazo con base en el conocimiento bien cimentado de la investigación científica.

© AP Photo/Douglas Engle

Las selvas tropicales pluviales son importantes para mantener el balance de CO_2 y O_2 de la atmosfera terrestre. En años recientes, se ha destruido una porción de selva de Sudamérica (por mucho la más grande del mundo) mayor que Francia, ya sea por inundación de las tierras para poder construir represas para las generadoras hidroeléctricas o por destrucción de las tierras boscosas para ocuparlas como campos agrícolas. Esta destrucción continúa a un ritmo de más de 20 000 kilómetros cuadrados por año y, de continuar la tendencia actual, muchas de las selvas tropicales pluviales se reducirán en forma drástica o aun serán arrasadas en unos cuantos años más. La pregunta fundamental —¿cuáles son las consecuencias a largo plazo de la destrucción de las selvas tropicales pluviales?— sigue sin respuesta.

se obtiene una línea recta (figura 12.4c). En 1662, Boyle resumió los resultados de sus experimentos efectuados en varias muestras de gases en un enunciado alternativo de la ley de Boyle:

A temperatura constante, el volumen, V, que ocupa una masa definida de gas es inversamente proporcional a la presión aplicada, P.

$$V \propto \frac{1}{P} \qquad \text{o} \qquad V = k\left(\frac{1}{P}\right) \qquad (T, n \text{ constantes})$$

▶ El símbolo ∝ se lee "es proporcional a". Una relación de proporcionalidad se convierte en igualdad introduciendo una constante de proporcionalidad, *k*.

A temperatura y presión estándar, casi todos los gases siguen bastante bien la ley de Boyle. A esto se le llama *comportamiento ideal*. En la sección 12.15 se estudian las desviaciones de la idealidad.

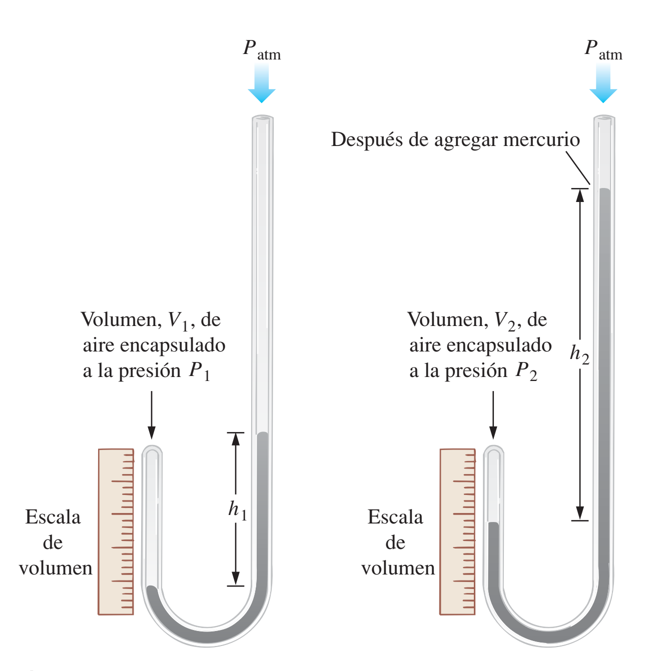
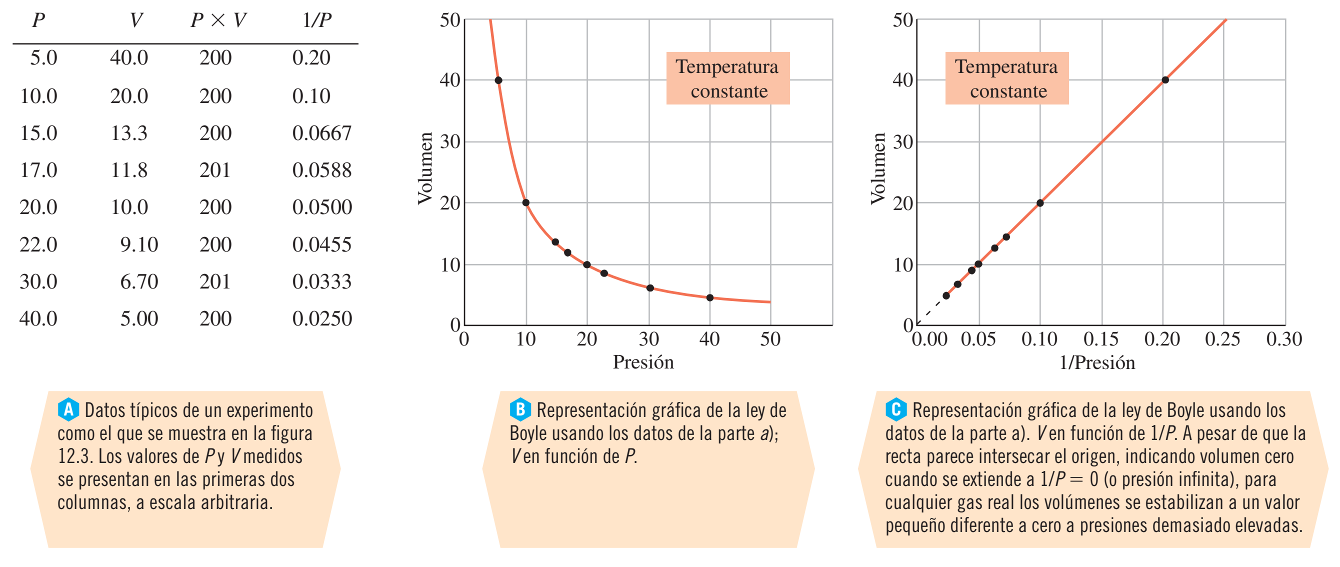


Figura 12.3 Representación del experimento de Boyle. Una muestra de aire se encapsula en un tubo de manera que se pueda modificar la presión del aire y medir su volumen. P_{atm} es la presión atmosférica, medida con un barómetro. $P_1 = h_1 + P_{atm}$, $P_2 = h_2 + P_{atm}$.



P	*V*	*P* × *V*	1/*P*
5.0	40.0	200	0.20
10.0	20.0	200	0.10
15.0	13.3	200	0.0667
17.0	11.8	201	0.0588
20.0	10.0	200	0.0500
22.0	9.10	200	0.0455
30.0	6.70	201	0.0333
40.0	5.00	200	0.0250

A Datos típicos de un experimento como el que se muestra en la figura 12.3. Los valores de *P* y *V* medidos se presentan en las primeras dos columnas, a escala arbitraria.

B Representación gráfica de la ley de Boyle usando los datos de la parte *a*); *V* en función de *P*.

C Representación gráfica de la ley de Boyle usando los datos de la parte a). *V* en función de 1/*P*. A pesar de que la recta parece intersecar el origen, indicando volumen cero cuando se extiende a $1/P = 0$ (o presión infinita), para cualquier gas real los volúmenes se estabilizan a un valor pequeño diferente a cero a presiones demasiado elevadas.

Figura 12.4 Ley de Boyle, datos y gráficas de los datos.

Considere una masa fija de gas a temperatura constante, pero en dos condiciones diferentes de presión y volumen (véase la figura 12.3). Para la primera condición puede escribirse

$$P_1V_1 = k \qquad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$

y para la segunda condición puede escribirse

$$P_2V_2 = k \qquad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$

Puesto que los miembros de la derecha de estas dos ecuaciones son iguales, los miembros del lado izquierdo deben ser iguales, o

$$P_1V_1 = P_2V_2 \qquad \text{(para una cantidad dada de gas a temperatura constante)}$$

Esta forma de la ley de Boyle es útil en cálculos que incluyen *cambios* de presión y volumen, como se demuestra en los ejemplos siguientes.

Ejemplo 12.1 Cálculo de la ley de Boyle

Una muestra de gas ocupa 12 L a la presión de 1.2 atm. ¿Cuál será su volumen si la presión aumenta a 2.4 atm?

Estrategia

Se conoce el volumen a una presión y se desea obtener el volumen a otra presión (a temperatura constante), lo cual sugiere la aplicación de la ley de Boyle. Se tabula lo que se conoce y se pide y luego se despeja de la ecuación de la ley de Boyle la cantidad desconocida, V_2.

Respuesta

Tenemos

$$V_1 = 12 \text{ L} \qquad P_1 = 1.2 \text{ atm}$$
$$V_2 = \underline{?} \qquad P_2 = 2.4 \text{ atm}$$

Despejando V_2 de la ley de Boyle tenemos que $P_1V_1 = P_2V_2$, y sustituyendo se obtiene

$$V_2 = \frac{P_1V_1}{P_2} = \frac{(1.2 \text{ atm})(12 \text{ L})}{2.4 \text{ atm}} = \boxed{6.0 \text{ L}}$$

▶ Para resolver un problema, es recomendable tabular lo que se tiene y lo que se busca.

La presión y el volumen son inversamente proporcionales. Si se duplica la presión, el volumen de una muestra de gas se reduce a la mitad, a temperatura constante.

Sugerencia para resolver problemas Unidades en los cálculos de la ley de Boyle

¿Qué unidades de volumen y presión son adecuadas en los cálculos de la ley de Boyle? Las unidades a ambos lados de $P_1V_1 = P_2V_2$ deben coincidir. De modo que puede utilizar *cualquier* unidad de volumen —litro, mililitro, pies cúbicos— y *cualquier* unidad de presión —atmosferas, torr, pascales—, siempre y cuando se utilicen las *mismas* unidades para ambos lados.

Ejemplo 12.2 Cálculo de la ley de Boyle

Una muestra de oxígeno ocupa 10.0 L a la presión de 790 torr (105 kPa). ¿A qué presión ocupará 13.4 L si no cambia la temperatura?

Estrategia

Se conoce la presión a un volumen y se quiere encontrar la presión a otro volumen (a temperatura constante). Se despeja la segunda presión de la ley de Boyle y se sustituye.

Respuesta

Se tiene $P_1 = 790$ torr; $V_1 = 10.0$ L; $P_2 = ?$; $V_2 = 13.4$ L. Despejando P_2 de la ley de Boyle tenemos que $P_1V_1 = P_2V_2$, y sustituyendo se obtiene

$$P_2 = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{(790 \text{ torr})(10.0 \text{ L})}{13.4 \text{ L}} = \boxed{590 \text{ torr}} \left(\times \frac{101.3 \text{ kPa}}{760 \text{ torr}} = \boxed{78.6 \text{ kPa}}\right)$$

Ahora debe resolver los ejercicios 16 y 17.

Es una muy buena idea pensar en forma cualitativa acerca de la respuesta que va a obtenerse antes de efectuar el cálculo numérico; por ejemplo, dado que *aumenta* el volumen, se debe razonar en forma cualitativa a partir de la ley de Boyle que la presión debe *disminuir*; con esto puede verificarse la respuesta numérica final que se calculó.

Sugerencia para resolver problemas Use lo que pueda predecir acerca de la respuesta

En el ejemplo 12.1, la disminución de volumen que se calculó es coherente con el incremento de presión, y este razonamiento puede emplearse en otro método para resolver ese problema, esto es, estableciendo un "factor de la ley de Boyle" para cambiar el volumen en la dirección que requiere el cambio de presión. Se razona como sigue: la presión aumenta de 1.2 atm a 2.4 atm, de modo que el volumen *disminuye* por el factor (1.2 atm/2.4 atm). Así, la solución viene a ser

$$\underline{?}\ \text{L} = 12\ \text{L} \times (\text{factor de la ley de Boyle que hace disminuir al volumen})$$

$$= 12\ \text{L} \times \left(\frac{1.2\ \text{atm}}{2.4\ \text{atm}}\right) = 6.0\ \text{L}$$

Ahora resuelva el ejemplo 12.2 utilizando el factor de la ley de Boyle.

Representación artística del primer ascenso de Jacques Charles en un globo de hidrógeno en las Tullerías, París, el 1 de diciembre de 1783.

12.5 Ley de Charles: relación volumen-temperatura; escala de temperatura absoluta

En sus estudios de presión-volumen en gases, Robert Boyle advirtió que el calentamiento de una muestra de gas causaba un cambio de volumen, pero no continuó su estudio. En 1800, dos científicos franceses —Jacques Charles (1746-1823) y Joseph Gay-Lussac (1778-1850), pioneros en globos aerostáticos en ese tiempo—, comenzaron a estudiar la expansión de los gases con el incremento de temperatura. Con sus estudios demostraron que la velocidad de expansión de un gas por el aumento de su temperatura era constante y que era igual para todos los gases que estudiaron, ya que la presión permanecía constante. Las consecuencias de su descubrimiento no se reconocieron sino hasta casi un siglo después; entonces, los científicos utilizaron este comportamiento de los gases como fundamento de una nueva escala de temperatura: la de la temperatura absoluta.

El cambio de volumen con la temperatura, a presión constante, se ilustra en la figura 12.5. De los datos típicos de la tabla de la figura 12.5b, vemos que el volumen (V, mL) aumenta conforme se incrementa la temperatura (t, °C), pero la relación cuantitativa aún no es tan obvia. Con estos datos se traza la gráfica de la figura 12.5c (línea A), junto con datos semejantes de la misma muestra de gas a presiones diferentes (líneas B y C).

▶ Lord Kelvin (1824-1907) nació con el nombre de William Thompson. A la edad de 10 años se le admitió en la Universidad de Glasgow. En 1916, debido a que su nuevo aparato tuvo como base las teorías de Kelvin, una compañía que fabricaba refrigeradores le puso a su producto la marca Kelvinator.

Lord Kelvin, físico inglés, notó en 1848 que la extrapolación de las líneas temperatura-volumen hasta cruzar con el cero (línea punteada) produce una intersección común en un punto común a −273.15 °C sobre el eje de la temperatura. Kelvin le dio el nombre de **cero absoluto** a esta temperatura. Los grados tienen la misma magnitud en toda la escala, de modo que 0 °C se convierte a 273.15 grados sobre el cero absoluto. En reconocimiento al trabajo de Lord Kelvin, a esta escala se le dio el nombre de escala de temperatura Kelvin. Como se destacó en la sección 1.12, la relación entre las escalas de temperatura Celsius y Kelvin es K = °C + 273.15°.

Si se convierten temperaturas (°C) a temperaturas absolutas (K), la escala verde de la figura 12.5c, la relación volumen-temperatura se vuelve obvia. A esta relación se le da el nombre de **ley de Charles**.

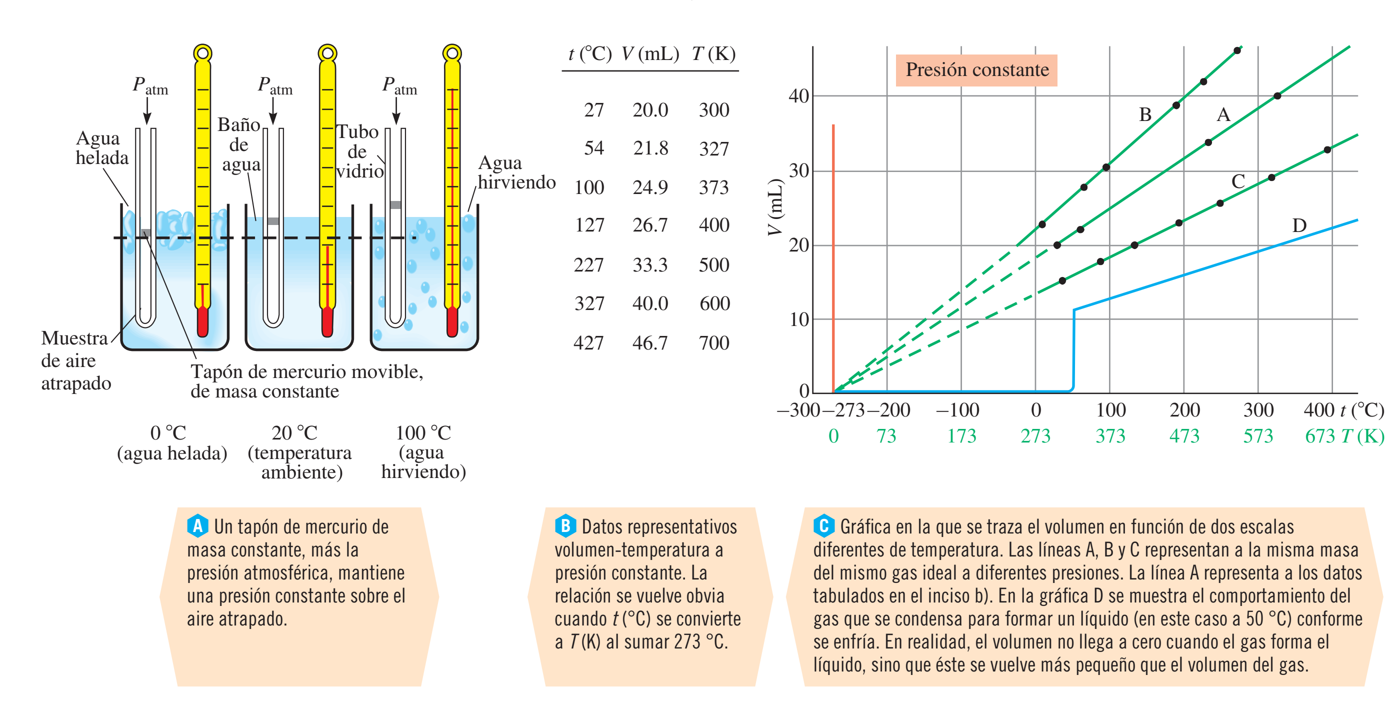
A presión constante, el volumen que ocupa una masa definida de gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Podemos expresar en términos matemáticos la ley de Charles como

$$V \propto T \qquad \text{o} \qquad V = kT \qquad (P \text{ y } n \text{ constantes})$$

▶ El cero absoluto puede considerarse como el límite de la contracción térmica de un gas ideal.

Reordenando la expresión se obtiene $V/T = k$: un enunciado conciso de la ley de Charles. A medida que aumenta la temperatura, el volumen se incrementa en forma proporcional.



t (°C)	V (mL)	T (K)
27	20.0	300
54	21.8	327
100	24.9	373
127	26.7	400
227	33.3	500
327	40.0	600
427	46.7	700

A Un tapón de mercurio de masa constante, más la presión atmosférica, mantiene una presión constante sobre el aire atrapado.

B Datos representativos volumen-temperatura a presión constante. La relación se vuelve obvia cuando t (°C) se convierte a T (K) al sumar 273 °C.

C Gráfica en la que se traza el volumen en función de dos escalas diferentes de temperatura. Las líneas A, B y C representan a la misma masa del mismo gas ideal a diferentes presiones. La línea A representa a los datos tabulados en el inciso b). En la gráfica D se muestra el comportamiento del gas que se condensa para formar un líquido (en este caso a 50 °C) conforme se enfría. En realidad, el volumen no llega a cero cuando el gas forma el líquido, sino que éste se vuelve más pequeño que el volumen del gas.

Figura 12.5 Experimento donde se muestra que, a presión constante, el volumen de una muestra de gas ideal aumenta conforme se incrementa la temperatura.

Si se usan los subíndices 1 y 2 para representar valores de la misma muestra de gas a dos temperaturas distintas, se obtiene

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \qquad \text{(para una masa definida de gas a presión constante)}$$

que resulta ser la forma más útil de la ley de Charles. Esta relación *sólo* es válida cuando la temperatura, T, se expresa en términos de la escala absoluta (Kelvin).

Ejemplo 12.3 Cálculo de la ley de Charles

Una muestra de nitrógeno ocupa 117 mL a 100 °C. ¿A qué temperatura, en °C, ocupará 234 mL si la presión no cambia?

Estrategia

Se conoce el volumen de la muestra a una temperatura y se desea conocer la temperatura que corresponde al segundo volumen (presión constante). De la ley de Charles puede despejarse la segunda temperatura y debe recordarse efectuar los cálculos de todas las temperaturas expresadas en la escala Kelvin y, si es necesario, se convierte de nuevo a grados Celsius.

Respuesta

$$V_1 = 117 \text{ mL} \qquad V_2 = 234 \text{ mL}$$

$$T_1 = 100\ °\text{C} + 273° = 373 \text{ K} \qquad T_2 = \underline{?}$$

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{y} \quad T_2 = \frac{V_2 T_1}{V_1} = \frac{(234 \text{ mL})(373 \text{ K})}{(117 \text{ mL})} = \boxed{746 \text{ K}}$$

$$°\text{C} = 746 \text{ K} - 273° = \boxed{473\ °\text{C}}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 26.

ANALICE

Es muy importante que recuerde convertir la temperatura en kelvins en todos los cálculos de las leyes de los gases. No olvide volver a expresar la temperatura en las unidades adecuadas al final del problema.

ANALICE

Para duplicar el volumen como se requiere (117 mL a 234 mL), debemos duplicar la temperatura en *escala Kelvin* (373 K a 746 K). Note que esto *no* corresponde al doble en la escala Celsius (100 °C a 473 °C).

© Digital Vision/Getty Images

La menor densidad del aire caliente atrapado en estos globos hace que se eleven en la atmosfera más densa.

Sugerencia para resolver problemas Ponga atención en las unidades en cálculos de la ley de Charles

¿Qué unidades de volumen y temperatura son adecuadas en cálculos de la ley de Charles? Cualquier unidad de volumen —litros, mililitro, pie cubico— puede utilizarse siempre y cuando se utilicen las *mismas* unidades para ambos volúmenes.. Sin embargo, esta relación *no es aplicable a todos* los casos, a menos que ambas temperaturas se expresen en la escala absoluta. Recuerde expresar todas las temperaturas en kelvins en cálculos de la ley de Charles.

© Charles D. Winters

Cuando los globos llenos de aire se enfrían en nitrógeno líquido (p. e. = −196 °C), se encogen a una fracción pequeña de su volumen original. Debido a que el punto de ebullición de los otros componentes del aire es mayor que −196 °C, salvo el He y el Ne, se condensan para formar líquidos. Cuando los globos se retiran del nitrógeno líquido, los líquidos se vaporizan para formar gases de nuevo y, a medida que el aire va tomando la temperatura ambiente, los globos se expanden a su volumen original (ley de Charles).

12.6 Temperatura y presión estándar

Se ha visto que tanto la temperatura como la presión afectan al volumen (y, por lo tanto, la densidad) de los gases; suele ser conveniente seleccionar alguna temperatura y presión "estándar" como punto de referencia en el estudio de los gases. Por acuerdo internacional, la **temperatura y presión estándar (TPE)** son exactamente 0 °C (273.15 K) y una atmosfera de presión (760 torr).

► Advierta que la ecuación de la ley combinada de los gases se vuelve

1. $P_1V_1 = P_2V_2$ (ley de Boyle) cuando T es constante;
2. $\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$ (ley de Charles) cuando P es constante, y
3. $\frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2}$ cuando V es constante

12.7 Ecuación combinada de la ley de los gases

En la ley de Boyle se relacionan la presión y el volumen de una muestra de gas a temperatura constante, $P_1V_1 = P_2V_2$. En la ley de Charles se relacionan el volumen y la temperatura a presión constante, $V_1/T_1 = V_2/T_2$. La combinación de la ley de Boyle y la ley de Charles en una sola expresión da la **ecuación de la ley combinada de los gases**.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \qquad \text{(cantidad constante de gas)}$$

Cuando se conocen cinco variables de la ecuación, puede calcularse la sexta.

Ejemplo 12.4 Cálculo de la ley combinada de los gases

Una muestra de neón ocupa 105 litros a 27 °C bajo una presión de 985 torr. ¿Qué volumen ocupará a presión y temperatura estándar (TPE)?

Estrategia

En esta muestra de gas cambian las tres magnitudes P, V y T. Esto sugiere que debe usarse la ecuación de la ley combinada de los gases. Se tabula lo que se conoce y lo que se busca, y de la ecuación de la ley combinada de los gases se despeja la magnitud desconocida, V_2, y se sustituyen los valores que se conocen.

Respuesta

$V_1 = 105$ L $\quad P_1 = 985$ torr $\quad T_1 = 27°\text{C} + 273° = 300$ K

$V_2 = \underline{?}$ $\quad P_2 = 760$ torr $\quad T_2 = 273$ K

Despejamos

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{de donde} \quad V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{(985\text{ torr})(105\text{ L})(273\text{ K})}{(760\text{ torr})(300\text{ K})} = 124\text{ L}$$

De manera alternativa, el volumen puede multiplicarse por un factor de la ley de Boyle y un factor de la ley de Charles. Puesto que la presión disminuye de 985 torr a 760 torr, el volumen aumenta, de donde el factor de la ley de Boyle es 985 torr/760 torr. Como la temperatura disminuye de 300 K a 273 K, el volumen disminuye, de modo que el factor de la ley de Charles es 273 K/300 K. La multiplicación del volumen original por esos dos factores lleva al mismo resultado.

$$\underline{?}\text{ L} = 105\text{ L} \times \frac{985\text{ torr}}{760\text{ torr}} \times \frac{273\text{ K}}{300\text{ K}} = 124\text{ L}$$

La disminución de la temperatura (de 300 K a 273 K) sólo llevará a una pequeña *disminución* del volumen del neón por un factor de 273 K /300 K, o 0.910. La disminución de la presión (de 985 torr a 760 torr) dará como resultado un mayor *incremento* de volumen por un factor de 985 torr/760 torr, o 1.30. El resultado combinado de los dos cambios es que el volumen aumenta de 105 a 124 litros.

Ejemplo 12.5 Cálculo de la ley combinada de los gases

Una muestra de gas ocupa 12.0 L a 240 °C y a una presión de 80.0 kPa. ¿A qué temperatura el gas ocupará 15.0 L si la presión aumenta a 107 kPa?

Estrategia

El enfoque es igual que el del ejemplo 12.4, salvo que ahora la magnitud desconocida es la nueva temperatura, T_2.

Respuesta

$V_1 = 12.0$ L $\quad P_1 = 80.0$ kPa $\quad T_1 = 240\text{ °C} + 273° = 513$ K

$V_2 = 15.0$ L $\quad P_2 = 107$ kPa $\quad T_2 = \underline{?}$

Despejamos T_2 de la ecuación de la ley combinada de los gases.

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad \text{de donde} \quad T_2 = \frac{P_2V_2T_1}{P_1V_1} = \frac{(107\text{ kPa})(15.0\text{ L})(513\text{ K})}{(80.0\text{ kPa})(12.0\text{ L})} = 858\text{ K}$$

$$\text{K} = \text{°C} + 273° \quad \text{así que} \quad \text{°C} = 858\text{ K} - 273° = 585\text{°C}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 34 y 35.

La presión se incrementa, lo cual debe *disminuir* el volumen. La pregunta pide un volumen *mayor* al final, así que la temperatura debe aumentar sustancialmente.

Sugerencia para resolver problemas Unidades de la ley combinada de los gases

La ecuación de la ley combinada de los gases se obtiene por combinación de las leyes de Boyle y de Charles; por lo tanto, los mismos comentarios de la sugerencia anterior para resolver problemas se aplican a esta ecuación. Recuerde expresar todas las temperaturas en kelvins. Los volúmenes pueden expresarse en cualquier unidad siempre que ambos estén en las mismas unidades. En forma semejante, puede utilizarse cualquier unidad de presión, sólo que ambas deben ser la mismas. En el ejemplo 12.4 utilizamos torr para ambas presiones; en el ejemplo 12.5, se usa kPa para ambas presiones.

12.8 Ley de Avogadro y volumen molar estándar

En 1811, Amedeo Avogadro postuló que

> a las mismas temperatura y presión, volúmenes iguales de todos los gases tienen el mismo número de moléculas.

► Pequeñas desviaciones resultan de un comportamiento no ideal de los gases.

Mediante muchos experimentos se ha demostrado que la exactitud de la hipótesis de Avogadro es casi del ±2% y el enunciado ahora se conoce como **ley de Avogadro**.

La ley de Avogadro también puede enunciarse como sigue.

> A temperatura y presión constantes, el volumen (V) que ocupa una muestra de gas es directamente proporcional a las moles (n) de gas.

$$V \propto n \quad \text{o} \quad V = kn \quad \text{o} \quad \frac{V}{n} = k \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

La relación entre volúmenes y moles de dos muestras de gas a la misma temperatura y presión puede representarse como

$$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2} \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

El volumen que ocupa una mol de gas a *temperatura y presión estándar*, TPE, recibe el nombre de volumen molar estándar. Éste es casi constante para todos los gases (tabla 12.3).

> El **volumen molar estándar** de un gas ideal se toma como 22.414 litros por mol a TPE.

Tabla 12.3 Volumen molar estándar y densidad de algunos gases (0 °C)

Gas	Fórmula	(g/mol)	Densidad a TPE (g/L)	Volumen molar estándar (L/mol)
Hidrógeno	H_2	2.02	0.090	22.428
Helio	He	4.003	0.178	22.426
Neón	Ne	20.18	0.900	22.425
Nitrógeno	N_2	28.01	1.250	22.404
Oxígeno	O_2	32.00	1.429	22.394
Argón	Ar	39.95	1.784	22.393
Dióxido de carbono	CO_2	44.01	1.977	22.256
Amoniaco	NH_3	17.03	0.771	22.094
Cloro	Cl_2	70.91	3.214	22.063

► Las desviaciones del volumen molar estándar indican que los gases no se comportan idealmente.

La densidad de los gases depende de la presión y temperatura; sin embargo, las moles de gas de una muestra dada no cambian con la temperatura o presión. Los cambios de presión afectan a los volúmenes de los gases según la ley de Boyle, y los cambios de temperatura afectan a los volúmenes de los gases según la ley de Charles. Podemos usar estas leyes para convertir la densidad de los gases a temperaturas y presiones diversas a *temperatura y presión estándar*. En la tabla 12.3 se dan los valores de densidad medidos experimentalmente de algunos gases a temperatura y presión estándar.

Ejemplo 12.6 Masa molecular, densidad

Una (1.00) mol de un gas ocupa 27.0 L y su densidad es de 1.41 g/L a cierta temperatura y presión. ¿Cuál es su masa molecular? ¿Cuál es la densidad del gas a TPE?

Estrategia

Puede usar el análisis dimensional para convertir la densidad, 1.41 g/L, en masa molecular, g/mol. Para calcular la densidad a TPE, debe recordarse que el volumen que ocupa una mol es de 22.4 L.

Respuesta

Se multiplica la densidad en las condiciones originales por el factor unitario 27.0 L/1.00 mol para obtener las unidades adecuada, g/mol.

$$\frac{?\ \text{g}}{\text{mol}} = \frac{1.41\ \text{g}}{\text{L}} \times \frac{27.0\ \text{L}}{\text{mol}} = \boxed{38.1\ \text{g/mol}}$$

A TPE, 1.00 mol de gas, 38.1 g, ocupa 22.4 L, y su densidad es

$$\text{Densidad} = \frac{38.1\ \text{g}}{1\ \text{mol}} \times \frac{1\ \text{mol}}{22.4\ \text{L}} = \boxed{1.70\ \text{g/L a TPE}}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 40 y 42.

▶ La densidad se define como masa por unidad de volumen; en sólidos y líquidos, ésta suele expresarse en g/mL, pero en los gases es más conveniente en g/L.

ANALICE

Los factores unitarios adecuados generan las unidades correctas para la masa molecular (g/mol) y para la densidad a TPE (g/L). La masa molecular es mayor que 1, como debe de ser. La densidad de un gas es generalmente más pequeña que la de un sólido o líquido; estos suelen tener densidades en el orden de g/mL.

12.9 Resumen de las leyes de los gases: ecuación de los gases ideales

Se hará un resumen de lo que se ha aprendido de los gases. Toda muestra gaseosa puede describirse en términos de su presión, temperatura (kelvins), volumen y moles (n) presentes. Tres de estas variables (cualesquiera) determinan la cuarta. Mediante las leyes de los gases que se han estudiado se obtienen relaciones entre estas variables. Un **gas ideal** es aquél que sigue con exactitud estas leyes de los gases, y muchos gases exhiben desviaciones mínimas que se apartan de la idealidad, pero a temperaturas y presiones comunes las desviaciones son tan pequeñas que pueden ignorarse. Así se hará por ahora y luego se estudiaran las desviaciones del comportamiento ideal.

El comportamiento de los gases ideales puede resumirse como sigue.

Ley de Boyle	$V \propto \frac{1}{P}$	(a T y n constantes)
Ley de Charles	$V \propto T$	(a P y n constantes)
Ley de Avogadro	$V \propto n$	(a T y P constantes)
En resumen	$V \propto \frac{nT}{P}$	(sin restricciones)

▶ En esta ecuación se toman en cuenta los valores de n, T, P y V; por lo tanto, las restricciones que se aplican a cada ley de los gases por separado no son necesarias en la ecuación de los gases ideales.

Es importante que se utilice el valor de R cuyas unidades concuerden con las unidades de presión y volumen del problema. Por lo común, se emplearán atmosferas y litros como unidades, pero debe recordarse poner atención en lo que se esté utilizando en el problema y, como ya se mencionó, siempre debe utilizarse la temperatura en kelvins.

Como se indicó, una proporcionalidad puede escribirse como igualdad si se introduce una constante de proporcionalidad, para la cual se usará el símbolo R. Con esto se obtiene

$$V = R\left(\frac{nT}{P}\right) \quad \text{o, reordenando,} \quad \boxed{PV = nRT}$$

Esta relación recibe el nombre de **ecuación de los gases ideales** o *ley de los gases ideales*. El valor numérico de R, la **constante universal de los gases**, depende de las unidades de P, V y T que se seleccionen. Una mol de gas ideal ocupa 22.414 litros a 1.0000 atmosfera y 273.15 K (TPE); despejando R de la ecuación de los gases ideales se obtiene

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{(1.0000\ \text{atm})(22.414\ \text{L})}{(1.0000\ \text{mol})(273.15\ \text{K})} = 0.082057\ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

En la resolución de problemas, R suele redondearse a 0.0821 L · atm/mol · K.

Ejemplo 12.7 Unidades de *R*

R puede tener cualesquiera unidades de *energía* por mol por kelvin. Calcule *R* en términos de joule por mol por kelvin y en unidades SI de kPa · dm³/mol · K.

Estrategia

Se aplica el análisis dimensional para efectuar la conversión a las unidades que se piden.

Respuesta

En el apéndice C se ve que 1 L · atm = 101.325 joules.

$$R = \frac{0.082057\ \text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times \frac{101.325\ \text{J}}{1\ \text{L} \cdot \text{atm}} = 8.3144\ \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

▶ Recuerde que 1 dm^3 = 1 L.

Ahora se hará la evaluación de *R* en unidades SI. Una atmosfera de presión es 101.325 kPa y el volumen molar a TPE es de 22.414 dm^3.

$$R = \frac{PV}{nT} = \frac{101.325\ \text{kPa} \times 22.414\ \text{dm}^3}{1\ \text{mol} \times 273.15\ \text{K}} = 8.3145\ \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 43.

Ahora puede expresarse *R*, la constante universal de los gases, hasta con cuatro dígitos en tres tipos de unidades diferentes.

$$R = 0.08206\ \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314\ \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} = 8.314\ \frac{\text{kPa} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}}$$

Podemos expresar *R* en otras unidades, como se muestra al final de este libro. Por ejemplo, las unidades basadas en calorías son comúnmente utilizadas en ciencias e ingenierías.

La utilidad de la ecuación de los gases ideales es que en ella se relacionan cuatro variables, *P*, *V*, *n* y *T*, que describen una muestra de gas en *una serie de condiciones*. Si se conocen tres de estas variables, se puede calcular la cuarta.

Ejemplo 12.8 Ecuación de los gases ideales

¿Qué presión, en atm, ejercen 54.0 g de Xe en un matraz de 1.00 litro a 20 °C?

Estrategia

Se escriben las variables en las unidades adecuadas; luego se despeja *P* de la ecuación de los gases ideales, se sustituyen los valores conocidos y se efectúa el cálculo.

Respuesta

$V = 1.00\ \text{L}$ $\qquad n = 54.0\ \text{g de Xe} \times \frac{1\ \text{mol}}{131.3\ \text{g de Xe}} = 0.411\ \text{mol}$

$T = 20\ °\text{C} + 273° = 293\ \text{K}$ $\qquad P = \underline{?}$

Resolviendo $PV = nRT$ para *P* y sustituyendo, tenemos

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(0.411\ \text{mol})\left(\frac{0.0821\ \text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(293\ \text{K})}{1.00\ \text{L}} = 9.89\ \text{atm}$$

A NALICE

El valor de *R* se redondea a tres cifras significativas. La muestra es cercana a media mol de gas, pero se encuentra en un volumen mucho más pequeño que la que una mol de gas ocuparía a valores cercanos de TPE, así que no es sorprendente que la presión sea mucho mayor a 1 atm.

Ejemplo 12.9 Ecuación de los gases ideales

¿Cuál es el volumen de gas de un globo inflado con 4.00 moles de He cuando la presión atmosférica es de 748 torr y la temperatura es 30 °C?

Estrategia

Se escriben las variables en las unidades adecuadas; luego se despeja V de la ecuación de los gases ideales, se sustituyen los valores conocidos y se efectúa el cálculo.

Respuesta

$$P = 748 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.984 \text{ atm} \qquad n = 4.00 \text{ mol}$$

$$T = 30\ °\text{C} + 273° = 303 \text{ K} \qquad V = \underline{?}$$

Resolviendo $PV = nRT$ para V y sustituyendo, tenemos

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{(4.00 \text{ mol})\left(0.0821 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(303 \text{ K})}{0.984 \text{ atm}} = 101 \text{ L}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 46.

ANALICE

Recuerde que 1 mol de gas a 0 °C y 760 torr (TPE) ocupa 22.4 L. Debido a que la presión en este problema es menor y la temperatura es un poco elevada, el volumen deberá de ser un poco mayor que 4 × 22.4 L.

Puede preguntarse por qué la presión se da en torr o mm Hg y la temperatura en °C. Esto se debe a que la presión se mide con barómetros de mercurio y la temperatura se mide con termómetros graduados en grados Celsius.

Ejemplo 12.10 Ecuación de los gases ideales

Un globo meteorológico lleno de helio tiene un volumen de 7240 pies cúbicos. ¿Cuántos gramos de helio se necesitan para inflar este globo a una presión de 745 torr a 21 °C? (1 pie^3 = 28.3 L.)

Estrategia

Se utiliza la ecuación de los gases ideales para obtener n, las moles necesarias, y luego se hace la conversión a gramos. Cada cantidad debe convertirse a una de las unidades establecidas de R ($R = 0.0821$ L · atm/mol · K).

Respuesta

$$P = 745 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.980 \text{ atm}; \quad T = 21°\text{C} + 273° = 294 \text{ K}$$

$$V = 7240 \text{ pie}^3 \times \frac{28.3 \text{ L}}{1 \text{ pie}^3} = 2.05 \times 10^5 \text{ L}; \quad n = \underline{?}$$

Se despeja n de $PV = nRT$ y se sustituye para obtener

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.980 \text{ atm})(2.05 \times 10^5 \text{ L})}{\left(0.0821 \dfrac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(294 \text{ K})} = 8.32 \times 10^3 \text{ mol de He}$$

$$\underline{?} \text{ g de He} = (8.32 \times 10^3 \text{ mol He})\left(4.00 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) = 3.33 \times 10^4 \text{ g de He}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 47.

Globo meteorológico lleno de helio.

Sugerencia para resolver problemas Preste atención a las unidades en los cálculos de la ley de los gases ideales

Las unidades de R adecuadas en los cálculos de la ley de los gases ideales son las de volumen, presión, moles y temperatura. Cuando use el valor de $R = 0.0821$ L · atm/mol · K recuerde expresar todas las cantidades en estas unidades en el cálculo. La presión debe expresarse en atmosferas; el volumen, en litros; la temperatura, en kelvins, y la cantidad de gas, en moles. En los ejemplos 12.9 y 12.10, la presión en torr se convirtió a atmosferas. En el ejemplo 12.10 el volumen en pies cúbicos se convirtió a L.

▶ Cada ley de los gases por separado se puede derivar de la ecuación de los gases ideales.

ANALICE

Cuando el cálculo implique un cambio de volumen, temperatura, presión o cantidad de gas, es más conveniente usar una de las leyes individuales de los gases por separado. Cuando en el cálculo no intervenga alguna de estas magnitudes, suele ser más útil la ecuación de los gases ideales.

Resumen de las leyes de los gases ideales

1. Las leyes de los gases por separado suelen utilizarse para calcular los *cambios* de condiciones de una muestra gaseosa (los subíndices pueden considerarse como "antes" y "después").

Ley de Boyle	$P_1V_1 = P_2V_2$	(para una cantidad dada de gas a temperatura constante)
Ley de Charles	$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2}$	(para una cantidad dada de gas a presión constante)
Ley combinada de los gases	$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$	(para una cantidad dada de gas)
Ley de Avogadro	$\frac{V_1}{n_1} = \frac{V_2}{n_2}$	(para muestras de gas a la misma temperatura y presión)

2. La ecuación de los gases ideales se usa para calcular una de las cuatro variables P, V, n y T, las cuales describen una muestra de gas a una *serie de condiciones únicas.*

$$PV = nRT$$

La ecuación de los gases ideales también se usa para calcular la densidad de los gases.

Ejemplo 12.11 Ecuación de los gases ideales

El ácido nítrico, un producto químico industrial muy importante, se fabrica por solución de dióxido de nitrógeno (NO_2) gaseoso en agua. Calcule la densidad del NO_2 gaseoso, en g/L, a 1.24 atm y 50 °C.

Estrategia

Se usa la ecuación de los gases ideales para obtener las moles, n, a cualquier volumen, V, a la presión y temperatura especificadas. Luego se convierten moles a gramos. Dado que se pide que la densidad se exprese en g/L, es conveniente seleccionar un volumen de un litro; podría tomarse otro volumen siempre que éste se mantenga consistentemente en toda la solución.

Respuesta

$$V = 1.00 \text{ L} \qquad n = \underline{?}$$

$$T = 50\ °\text{C} + 273° = 323 \text{ K} \qquad P = 1.24 \text{ atm}$$

Se despeja n de $PV = nRT$ y se sustituye para obtener

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.24 \text{ atm})(1.00 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(323 \text{ K})} = 0.0468 \text{ mol}$$

Por lo tanto, hay 0.0468 mol de NO_2 en 1.00 L a T y P especificadas. Se convierten moles a gramos de NO_2 por litro para obtener

$$\text{Densidad} = \frac{\underline{?}\ \text{g}}{\text{L}} = \frac{0.0468 \text{ mol de } NO_2}{1.00 \text{ L}} \times \frac{46.0 \text{ g de } NO_2}{\text{mol de } NO_2} = \boxed{2.15 \text{ g/L}}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 41.

12.10 Determinación de la masa molecular y fórmulas moleculares de sustancias gaseosas

En la sección 2.9 se hizo la distinción entre las fórmulas mínima y molecular de compuestos y se mostró la manera de calcular la fórmula mínima a partir de la composición porcentual de los compuestos. Para determinar la masa molecular de un compuesto debe conocerse su masa molecular; en compuestos gaseosos a temperatura y presión convenientes, la ley de los gases ideales proporciona un camino para determinar la masa molecular.

Ejemplo 12.12 Masa molecular

Un frasco de 120 mL contiene 0.345 gramos de un compuesto gaseoso a 100 °C y a una presión de 760 torr. ¿Cuál es la masa molecular del compuesto?

Recuerde convertir °C a K y torr a atm. De la ecuación de los gases ideales puede despejarse *n*: número de moles.

Estrategia

Primero se usa la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$, para obtener las moles de gas que llenaron el frasco. Una vez que se conocen la masa de ese número demoles, se puede calcular la masa de una mol.

Respuesta

$$V = 0.120 \text{ L} \qquad P = 760 \text{ torr} = 1.00 \text{ atm} \qquad T = 100\ °\text{C} + 273° = 373 \text{ K}$$

El número de moles en la muestra de gas es

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(1.00 \text{ atm})(0.120 \text{ L})}{\left(0.0821 \dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(373 \text{ K})} = 0.00392 \text{ mol}$$

La masa de 0.00392 mol de este gas es de 0.345 g; por lo tanto, la masa de una mol es

$$\frac{?\ \text{g}}{\text{mol}} = \frac{0.345 \text{ g}}{0.00392 \text{ mol}} = 88.0 \text{ g/mol}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 55 y 58.

Se efectuará un paso más de cálculo en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 12.13 Fórmula molecular

El análisis elemental cuantitativo del compuesto gaseoso del ejemplo 12.12 dio la composición en masa siguiente: el 54.5% de carbono, el 9.10% de hidrógeno y el 36.4% de oxígeno. ¿Cuál es su fórmula molecular?

Estrategia

Primero se obtiene la fórmula mínima del compuesto como se hizo en la sección 2.8 (ejemplos 2.13 y 2.14). A continuación se usa la masa molecular que se calculó en el ejemplo 12.12 para obtener la fórmula molecular; para obtenerla, se sigue el razonamiento del ejemplo 2.17. Se usa la masa molecular conocida por medios experimentales para calcular la proporción

$$n = \frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la fórmula mínima}}$$

La masa molecular es n veces la masa de la fórmula mínima; por lo tanto, la fórmula molecular es n veces la fórmula mínima.

▶ Quizás desee revisar los cálculos de las fórmulas simples (empíricas) de los ejemplos 2.13 y 2.14 y la relación entre las fórmulas simples y moleculares en el ejemplo 2.17.

Respuesta

Elemento	Masa relativa del elemento	Número relativo de átomos (dividir la masa entre la MA)	Dividir entre el número más pequeño	Proporción mínima de números enteros de átomos
C	54.5	$\frac{54.5}{12.0} = 4.54$	$\frac{4.54}{2.28} = 1.99$	2
H	9.10	$\frac{9.10}{1.01} = 9.01$	$\frac{9.01}{2.28} = 3.95$	4 → C_2H_4O
O	36.4	$\frac{36.4}{16.0} = 2.28$	$\frac{2.28}{2.28} = 1.00$	1

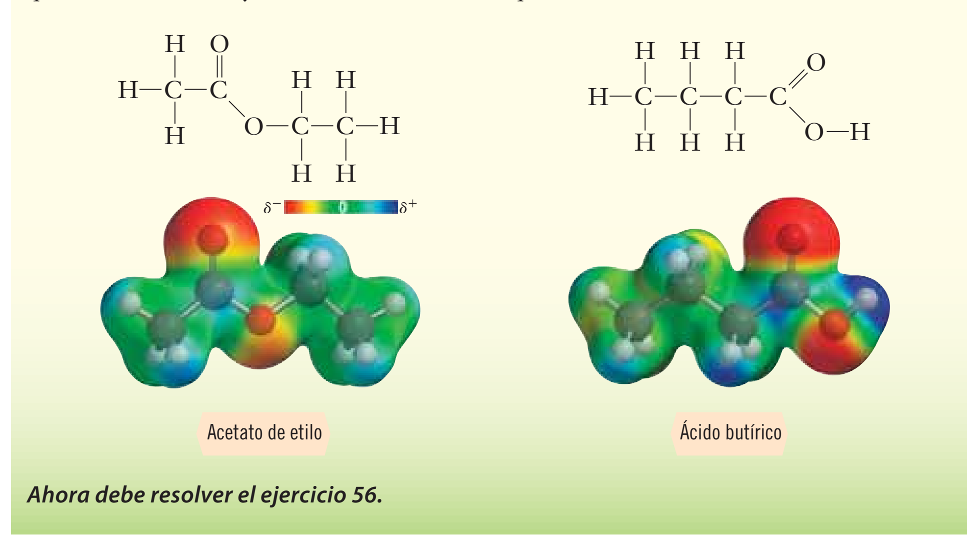
La fórmula mínima es C_2H_4O y la masa de la fórmula mínima es de 44.0 uma.

La división de la masa molecular entre la masa de la fórmula mínima da como resultado

$$\frac{\text{masa molecular}}{\text{masa de la formula mínima}} = \frac{88.0 \text{ uma}}{44.0 \text{ uma}} = 2$$

Por lo tanto, la fórmula molecular es $2 \times (C_2H_4O) = C_4H_8O_2$.

El acetato de etilo y el ácido butírico son dos compuestos con esta fórmula molecular, y la fórmula de ambos es $C_4H_8O_2$; sin embargo, su olor es distinto: el acetato de etilo huele al quitaesmalte de uñas y el ácido butírico a mantequilla rancia.



Ahora debe resolver el ejercicio 56.

12.11 Ley de Dalton de las presiones parciales

Muchas muestras gaseosas, incluyendo nuestra atmosfera, son mezclas que se componen de varios gases. Las moles totales de una mezcla gaseosa son

$$n_{\text{total}} = n_A + n_B + n_C + \cdots$$

donde n_A, n_B, y así sucesivamente, representan a las moles de cada gas presentes; si se despeja P_{total} de la ecuación de los gases ideales, $P_{\text{total}}V = n_{\text{total}}RT$, y luego se sustituye por n_{total}, se obtiene

$$P_{\text{total}} = \frac{n_{\text{total}}RT}{V} = \frac{(n_A + n_B + n_C + \cdots)RT}{V}$$

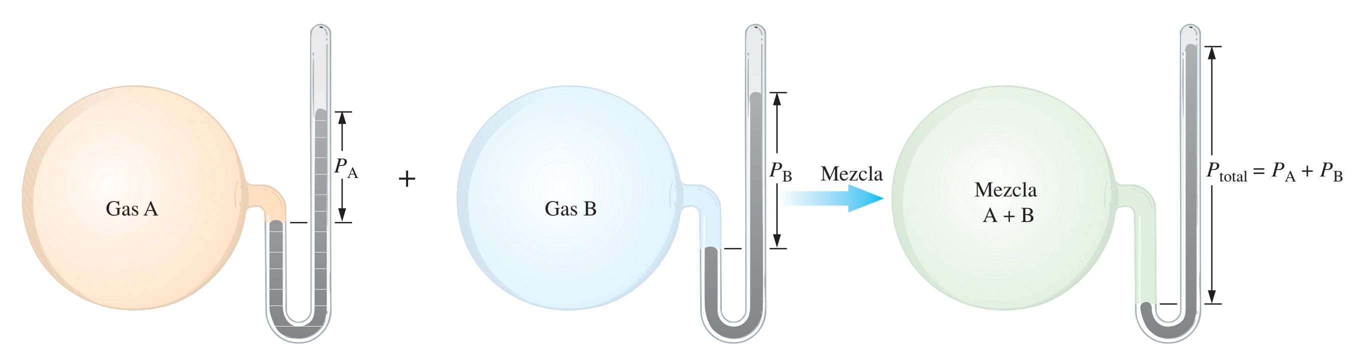


Figura 12.6 Ilustración de la ley de Dalton. Cuando dos gases *A* y *B* se mezclan en el mismo recipiente a la misma temperatura ejercen una presión igual a la suma de sus presiones parciales.

Efectuando la multiplicación indicada en el miembro derecho, se obtiene

$$P_{total} = \frac{n_A RT}{V} + \frac{n_B RT}{V} + \frac{n_C RT}{V} + \cdots$$

Ahora $n_A RT/V$ es la *presión parcial* P_A que n_A moles de gas A sólo ejerce en el recipiente a temperatura T; en forma semejante, $n_B RT/V = P_B$, y así sucesivamente. Si estas presiones se sustituyen en la ecuación de P_{total}, se obtiene la **ley de Dalton de las presiones parciales** (figura 12.6).

$$P_{total} = P_A + P_B + P_C + \cdots \qquad (V \text{ y } T \text{ constantes})$$

La presión total que ejerce una mezcla de gases ideales es igual a la suma de las presiones parciales de esos gases.

La ley de Dalton es de utilidad en la descripción de mezclas de gases reales a presión moderada porque permite relacionar la presión total que se mide con la composición de mezclas.

▶ John Dalton fue el primero en advertir este efecto; lo hizo en 1807 mientras estudiaba la composición del aire húmedo y aire seco. La presión que ejerce cada gas de la mezcla es su presión parcial. No hay manera de medir la **presión parcial** de un gas individual en una mezcla; ésta debe calcularse a partir de otras magnitudes.

Ejemplo 12.14 Mezcla de gases

Un recipiente de 10.0 litros contiene 0.200 mol de metano, 0.300 mol de hidrógeno y 0.400 mol de nitrógeno a 25 °C. *a*) ¿Cuál es la presión, en atmosferas, dentro del recipiente? *b*) ¿Cuál es la presión parcial de cada componente de la mezcla de gases?

Estrategia

***a*)** Se conocen las moles de cada componente, así que se utiliza la ley de los gases ideales para calcular la presión total a partir de las moles totales. *b*) La presión parcial de cada gas de la mezcla puede calcularse sustituyendo las moles de cada gas en $PV_A = n_A RT$, $PV_B = n_B RT$, etcétera

Respuesta

***a*)** $n_{total} = 0.200 \text{ mol de } CH_4 + 0.300 \text{ mol de } H_2 + 0.400 \text{ mol de } N_2 = 0.900 \text{ mol de gas}$

$V = 10.0 \text{ L} \qquad T = 25 \text{ °C} + 273° = 298 \text{ K}$

Despejando de $P_{total}V = n_{total}RT$ obtenemos $P_{total} = n_{total}RT/V$. Sustituyendo, se obtiene

$$P_{total} = \frac{(0.900 \text{ mol})\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 2.20 \text{ atm}$$

▶ La temperatura de la mezcla gaseosa es única y cada gas se expande para ocupar todo el volumen disponible.

ANALICE

Mientras más moles (*n*) de un gas en particular se encuentren presentes, será mayor la presión (*P*) que ese gas ejerza, como lo predice la ley de Dalton.

$$n_{N_2} > n_{H_2} > n_{CH_4}$$

por lo que

$$P_{N_2} > P_{H_2} > P_{CH_4}$$

La presión total es la suma de las presiones ejercidas independientemente por cada gas.

***b*)** Ahora se hace el cálculo de las presiones parciales. Para el CH_4, $n = 0.200$ mol y los valores de V y T son los mismos que en el inciso *a*).

$$P_{CH_4} = \frac{(n_{CH_4})RT}{V} = \frac{(0.200 \text{ mol})\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(298 \text{ K})}{10.0 \text{ L}} = 0.489 \text{ atm}$$

Mediante cálculos semejantes se obtienen las presiones parciales del hidrógeno y del nitrógeno:

$$P_{H_2} = 0.734 \text{ atm} \qquad \text{y} \qquad P_{N_2} = 0.979 \text{ atm}$$

Para comprobar se usa la ley de Dalton: $P_{total} = P_A + P_B + P_C + \cdots$. La suma de las presiones parciales de esta mezcla da la presión total que calculamos en el inciso *a*).

$$P_{total} = P_{CH_4} + P_{H_2} + P_{N_2} = (0.489 + 0.734 + 0.979) \text{ atm} = 2.20 \text{ atm}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 62 y 63.

En el ejemplo 12.14 se dieron como datos las moles de cada gas. En ocasiones, la cantidad de gas se expresa en otras unidades que pueden convertirse a moles. Por ejemplo, si se conoce la masa formular (o la fórmula), la masa de un gas puede convertirse a moles de gas.

▶ El porcentaje en volumen que se da en la tabla 12.2 también es igual al porcentaje molar.

La composición de cualquier mezcla puede describirse en términos de la fracción molar de cada componente. La **fracción molar,** X_A, del componente A en una mezcla se define como

$$X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$$

Al igual que toda fracción, la fracción molar es una cantidad adimensional. En una mezcla, la fracción molar de cada componente es

▶ La suma de todas las fracciones molares parciales en una mezcla es igual a 1.

$X_A + X_B + \cdots = 1$ en cualquier mezcla

Esta relación puede servir para verificar los cálculos de fracción molar o bien obtener una fracción molar sobrante si se conocen todas las demás.

$$X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles de A} + \text{moles de B} + \cdots},$$

$$X_B = \frac{\text{moles de B}}{\text{moles de A} + \text{moles de B} + \cdots}, \qquad \text{y así sucesivamente}$$

En una mezcla gaseosa, la fracción molar de cada componente puede relacionarse con su presión parcial como se indica a continuación. A partir de la ecuación de los gases ideales, el número de moles de cada componente puede escribirse como

$$n_A = P_AV/RT, \qquad n_B = P_BV/RT, \qquad \text{y así sucesivamente}$$

y las moles totales

$$n_{total} = P_{total}V/RT$$

Sustituyendo en la definición de X_A,

$$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \cdots} = \frac{P_AV/RT}{P_{total}V/RT}$$

Las magnitudes V, R y T se cancelan y se obtiene

$$X_A = \frac{P_A}{P_{total}}; \quad \text{en forma semejante,} \quad X_B = \frac{P_B}{P_{total}}; \quad \text{y así sucesivamente}$$

Estas ecuaciones pueden reordenarse para obtener otro enunciado de la ley de Dalton de las presiones parciales.

$$P_A = X_A \times P_{total}; \qquad P_B = X_B \times P_{total}; \qquad \text{y así sucesivamente}$$

La presión parcial de cada gas es igual a su fracción molar en la mezcla gaseosa por la presión total de la mezcla.

Ejemplo 12.15 Fracción molar, presión parcial

Calcule la fracción molar de los tres gases del ejemplo 12.14.

Estrategia

Una manera de resolver este problema es utilizar las moles que se dan en el problema. Por otra parte, se podría usar las presiones parciales y presión total del ejemplo 12.14.

Respuesta

Si se usan las moles que se dan en el ejemplo 12.14,

$$X_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n_{total}} = \frac{0.200 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.222$$

$$X_{H_2} = \frac{n_{H_2}}{n_{total}} = \frac{0.300 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.333$$

$$X_{N_2} = \frac{n_{N_2}}{n_{total}} = \frac{0.400 \text{ mol}}{0.900 \text{ mol}} = 0.444$$

Si se utilizan las presiones parciales y presión total que se calcularon en el ejemplo 12.14,

$$X_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{P_{total}} = \frac{0.489}{2.20 \text{ atm}} = 0.222$$

$$X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{total}} = \frac{0.734 \text{ atm}}{2.20 \text{ atm}} = 0.334$$

$$X_{N_2} = \frac{P_{N_2}}{P_{total}} = \frac{0.979 \text{ atm}}{2.20 \text{ atm}} = 0.445$$

Ahora debe resolver el ejercicio 64.

▶ El ejemplo 12.15 es una muestra de que en una mezcla gaseosa las moles relativas de cada componente son iguales a la presión relativa de cada componente. Esto sólo es válido en mezclas de gases ideales.

Cuanto mayor sea el número de moles (n) de un gas en particular, tanto mayor será su fracción molar(X) en la mezcla.

$$n_{N_2} > n_{H_2} > n_{CH_4}$$

por lo tanto,

$$X_{N_2} > X_{H_2} > X_{CH_4}$$

Las diferencias entre ambos resultados calculados se deben al redondeo.

Ejemplo 12.16 Presión parcial, fracción molar

En la atmosfera, la presión molar de oxígeno es de 0.2094; calcule la presión parcial del O_2 en el aire cuando la presión atmosférica es de 760 torr.

Estrategia

En una mezcla gaseosa, la presión parcial de cada gas es igual a su fracción molar en la mezcla multiplicada por la presión total de la mezcla.

Respuesta

$$P_{O_2} = X_{O_2} \times P_{total}$$

$$= 0.2094 \times 760 \text{ torr} = 159 \text{ torr}$$

La fracción molar nos indica que sólo una pequeña fracción (cerca de 1/5) de los moles presentes en el aire son debidos al O_2. En consecuencia, la presión ocasionada por el O_2 (la presión parcial) es tan sólo esa fracción de la presión total del aire (1 atm o 760 torr).

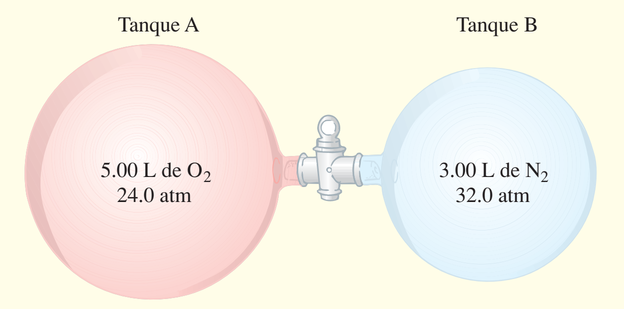
La ley de Dalton puede combinarse con las otras leyes de los gases, como se muestra en el ejemplo siguiente.

Ejemplo 12.17 Mezcla de gases

Se conectan dos tanques con una llave de paso. Cada tanque se llena con gas, como se muestra; ambos se mantienen a la misma temperatura. Se abre la llave de paso y se deja que se mezclen los gases.

a) Después de que los gases se mezclan, ¿cuál es la presión parcial de cada uno y cuál es la presión total?

b) ¿Cuál es la fracción molar de cada gas en la mezcla?



Estrategia

a) Cada gas se expande hasta ocupar el volumen disponible: 5.00 litros más 3.00 litros, o un volumen total de 8.00 litros. Puede usarse la ley de Boyle para calcular la presión parcial que cada gas ejerce después de expandirse y ocupar el volumen de 8.00 L. La presión total es igual a la suma de las presiones parciales de los dos gases. *b*) La fracción molar de ese gas puede calcularse mediante la relación entre la presión parcial de ese gas y la presión total.

Respuesta

a) Para O_2,

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{o} \quad P_{2,O_2} = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{24.0 \text{ atm} \times 5.00 \text{ L}}{8.00 \text{ L}} = 15.0 \text{ atm}$$

Para N_2,

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad \text{o} \quad P_{2,N_2} = \frac{P_1V_1}{V_2} = \frac{32.0 \text{ atm} \times 3.00 \text{ L}}{8.00 \text{ L}} = 12.0 \text{ atm}$$

La presión total es la suma de las presiones parciales.

$$P_{total} = P_{2,O_2} + P_{2,N_2} = 15.0 \text{ atm} + 12.0 \text{ atm} = 27.0 \text{ atm}$$

b)

$$X_{O_2} = \frac{P_{2,O_2}}{P_{total}} = \frac{15.0 \text{ atm}}{27.0 \text{ atm}} = 0.556$$

$$X_{N_2} = \frac{P_{2,N_2}}{P_{total}} = \frac{12.0 \text{ atm}}{27.0 \text{ atm}} = 0.444$$

Ahora debe resolver el ejercicio 66.

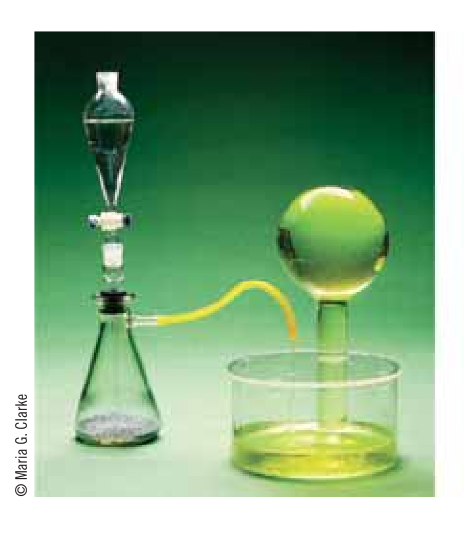
ANALICE

Advierta que la parte *b*) de este problema se resolvió utilizando los enunciados de la fracción molar de la ley de Dalton, sin calcular el numero de moles de ninguno de los gases. Como prueba posterior, la suma de las fracciones molares debe ser 1.

▶ Los gases muy solubles en agua o que reaccionan con ésta no pueden recolectarse por este método, por lo que deben usarse otros líquidos.

Algunos gases pueden recolectarse sobre agua. En la figura 12.7 se muestra cómo se recolecta una muestra de hidrógeno por desplazamiento de agua. El gas que se genera en una reacción desplaza al agua más densa del recipiente invertido lleno de agua. La presión sobre el gas que se encuentra dentro del recipiente recolector puede igualarse a la presión atmosférica si se recolecta una cantidad de gas hasta que los niveles externo e interno del agua sean iguales.

Sin embargo, hay un inconveniente: un gas en contacto con el agua pronto se satura con vapor de agua. La presión dentro del recipiente es la suma de las presiones parciales del gas *más*



© Maria G. Clarke

Figura 12.7 Aparato para preparar hidrógeno a partir de zinc y ácido sulfúrico.

$$Zn(s) + 2H^+(ac) \rightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

El hidrógeno se recolecta por desplazamiento de agua.

la presión parcial que ejerce el vapor de agua en la mezcla gaseosa (la **presión de vapor** del agua). Cada líquido exhibe una presión de vapor característica que sólo varía con la temperatura y *no* con el volumen de vapor presente, ya que tanto el líquido como el vapor están presentes. En la tabla 12.4 se dan valores de la presión de vapor del agua a temperaturas cercanas a la del ambiente.

La cuestión importante aquí es que un gas que se recolecta sobre agua está “húmedo”; esto es, que está saturado con vapor de agua. Según la medida de la presión atmosférica a la cual el gas se recolecta, puede escribirse

$$P_{atm} = P_{gas} + P_{H_2O} \qquad o \qquad P_{gas} = P_{atm} - P_{H_2O}$$

En el ejemplo 12.18 se proporciona una muestra más detallada.

▶ La presión parcial que ejerce el vapor que está sobre un líquido se conoce con el nombre de presión de vapor de ese líquido. En el apéndice E se muestra una tabla más completa de la presión de vapor del agua.

Tabla 12.4 Presión de vapor del agua a temperaturas cercanas a la del ambiente

Temperatura (°C)	Presión de vapor de agua (torr)
19	16.48
20	17.54
21	18.65
22	19.83
23	21.07
24	22.38
25	23.76
26	25.21
27	26.74
28	28.35

Ejemplo 12.18 Gas recolectado sobre agua

Se recolectó hidrógeno sobre agua (véase la figura 12.7) a 21 °C un día en que la presión atmosférica era de 748 torr. El volumen de la muestra de gas que se recolectó fue de 300 mL. *a*) ¿Cuántas moles de H_2 estaban presentes? *b*) ¿Cuántas moles de vapor de agua había en la mezcla gaseosa húmeda? *c*) ¿Cuál es la fracción molar del hidrógeno en la mezcla gaseosa húmeda? *d*) ¿Cuál sería la masa de la muestra de gas si estuviera seca?

Estrategia

a) La presión de vapor del agua, H_2O, P_{H_2O} = 19 torr a 21 °C, se obtuvo de la tabla 12.4. Aplicando la ley de Dalton, $P_{H_2} = P_{atm} - P_{H_2O}$. A continuación se usa la presión parcial del H_2 en la ecuación de los gases ideales para obtener las moles que hay de H_2. *b*) La presión parcial del vapor de agua (la presión de vapor del agua a la temperatura indicada) se utiliza en la ecuación de los gases ideales para encontrar las moles de vapor de agua presentes. *c*) La fracción molar del H_2 es la relación entre su presión parcial y la presión total. *d*) Las moles que se calcularon en el inciso *a*) pueden convertirse en masa de H_2.

Respuesta

a) $$P_{H_2} = P_{atm} - P_{H_2O} = (748 - 19)\text{ torr} = 729\text{ torr} \times \frac{1\text{ atm}}{760\text{ torr}} = 0.959\text{ atm}$$

También es necesario convertir el volumen en mL a L, y la temperatura a K

$$V = 300\text{ mL} = 0.300\text{ L} \qquad y \qquad T = 21\text{ °C} + 273° = 294\text{ K}$$

Despejando n_{H_2} de la ecuación de los gases ideales, se obtiene

$$n_{H_2} = \frac{P_{H_2}V}{RT} = \frac{(0.959\text{ atm})\ (0.300\text{ L})}{\left(0.0821\ \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(294\text{ K})} = 1.19 \times 10^{-2}\text{ mol de H}_2$$

▶ Recuerde que *cada* gas ocupa el volumen *total* del recipiente.

▶ A TPE, este hidrógeno seco ocuparía 267 mL. ¿Puede efectuar este cálculo?

b) $P_{H_2O} = 19 \text{ torr} \times \frac{1 \text{ atm}}{760 \text{ torr}} = 0.025 \text{ atm}$

V y T tienen los mismos valores que en el inciso *a*).

$$n_{H_2O} = \frac{P_{H_2O}V}{RT} = \frac{(0.025 \text{ atm})\ (0.300 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(294 \text{ K})} = 3.1 \times 10^{-4} \text{ mol de vapor de } H_2O$$

c) $X_{H_2} = \frac{P_{H_2}}{P_{total}} = \frac{729 \text{ torr}}{748 \text{ torr}} = 0.975$

d) $\underline{?} \text{ g de } H_2 = 1.19 \times 10^{-2} \text{ mol} \times \frac{2.02 \text{ g}}{1 \text{ mol}} = 2.40 \times 10^{-2} \text{ g de } H_2$

Ahora debe resolver el ejercicio 68.

© Caspar Benson/Jupiterimages

El nitrógeno gaseoso que se forma en la reacción rápida

$$2NaN_3(s) \longrightarrow 2Na(s) + 3N_2(g)$$

llena una bolsa de aire en los automóviles durante un impacto. El aire de la bolsa se llena en 1/20 de segundo después de una colisión frontal.

12.12 Relaciones masa-volumen en reacciones en que intervienen gases

En muchas reacciones químicas se producen gases; por ejemplo, en la combustión de hidrocarburos y exceso de oxígeno a una temperatura alta se producen dióxido de carbono y agua en forma de gases, como se muestra para el octano.

$$2C_8H_{18}(g) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

Por descomposición rápida de la azida de sodio NaN_3(s), se forma N_2, el gas que infla las bolsas que se usan como dispositivos de seguridad en automóviles.

Se sabe que una mol de gas, medida a TPE, ocupa 22.4 litros; se puede usar la ecuación de los gases ideales para obtener el volumen de una mol de gas en otras condiciones cualesquiera. Esta información sirve para efectuar cálculos estequiométricos (consulte la sección 3.2).

En el laboratorio pueden obtenerse cantidades pequeñas de oxígeno por calentamiento de clorato de potasio sólido, $KClO_3$, en presencia de un catalizador, como el óxido de manganeso(IV), MnO_2. También se forma cloruro de potasio sólido, KCl.

¡Precaución!
Calentar $KClO_3$ puede ser peligroso.

$$2KClO_3(s) \xrightarrow[\text{calor}]{MnO_2} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

$2KClO_3(s)$	$2KCl(s)$	$3O_2(g)$
2 mol	2 mol	3 mol
2(122.6 g)	2(74.6 g)	3(22.4 L_{TPE})

Con la proporción de reacción se constituye un factor unitario mediante el uso de dos de esas magnitudes.

Ejemplo 12.19 Volumen de gas en una reacción química

¿Qué volumen de O_2 (TPE) puede formarse por calentamiento de 112 gramos de $KClO_3$?

Estrategia

La ecuación precedente indica que dos moles de $KClO_3$ producen tres moles de O_2. Para resolver este problema se forman factores unitarios con base en la ecuación balanceada y volumen molar estándar del oxígeno.

Respuesta

$$\underline{?}\ L_{TPE}\text{ de }O_2 = 112\text{ g de }KClO_3 \times \frac{1\text{ mol de }KClO_3}{122.6\text{ g de }KClO_3} \times \frac{3\text{ mol de }O_2}{2\text{ mol de }KClO_3} \times \frac{22.4\ L_{TPE}\text{ de }O_2}{1\text{ mol de }O_2}$$

$$= 30.7\ L_{TPE}\text{ de }O_2$$

En este cálculo se muestra que en la descomposición térmica de 112 gramos de $KClO_3$ se generan 30.7 litros de oxígeno medidos en condiciones estándar.

Ahora debe resolver el ejercicio 80.

© Charles Steele

Formación de gas en una reacción.

$2NaCH(ac) + 2Al(s) + 6H_2O(\ell) \longrightarrow 2Na[Al(CH)_4](ac) + 3H_2(g)$

Esta reacción se usa en productos sólidos para desazolvar drenajes.

Ejemplo 12.20 Volumen de gas en una reacción química

Una mezcla de 1.80 gramos de clorato de potasio, $KClO_3$, y cloruro de potasio, KCl, se calentó hasta la total descomposición del $KClO_3$. Después de secarlo, el oxígeno que se liberó ocupó 405 mL a 25 °C cuando la presión barométrica era de 745 torr. *a*) ¿Cuántas moles de O_2 se produjeron? *b*) ¿Qué porcentaje de la mezcla era $KClO_3$?

Estrategia

a) Las moles de O_2 que se producen pueden calcularse a partir de la ecuación de los gases ideales.

b) A continuación utilizamos la ecuación química balanceada para relacionar las moles conocidas de O_2 que se forman y la masa de $KClO_3$ que se descompone para producirlas.

Respuesta

***a*)** $V = 405\text{ mL} = 0.405\text{ L}; P = 745\text{ torr} \times \frac{1\text{ atm}}{760\text{ torr}} = 0.980\text{ atm}$

$T = 25\text{ °C} + 273° = 298\text{ K}$

Despejando n de la ecuación de los gases ideales y efectuando operaciones, se obtiene

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.980\text{ atm})(0.405\text{ L})}{\left(0.0821\frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298\text{ K})} = 0.0162\text{ mol de }O_2$$

***b*)** $$\underline{?}\text{ g de }KClO_3 = 0.0162\text{ mol de }O_2 \times \frac{2\text{ mol de }KClO_3}{3\text{ mol de }O_2} \times \frac{122.6\text{ g de }KClO_3}{1\text{ mol de }KClO_3} = 1.32\text{ g de }KClO_3$$

En la muestra había 1.32 g de $KClO_3$. El porcentaje de $KClO_3$ de la muestra es de

$$\%\ KClO_3 = \frac{\text{g de }KClO_3}{\text{g de muestra}} \times 100\% = \frac{1.32\text{ g}}{1.80\text{ g}} \times 100\% = 73.3\%\text{ de }KClO_3$$

Ahora debe resolver el ejercicio 84.

NALICE

Como antes, encontrará especialmente útil expresar las unidades en términos completos —mol de O_2, mol de $KClO_3$, g de $KClO_3$ y g de muestra.

En nuestro estudio de la estequiometría hemos señalado que las sustancias reaccionan en proporciones molares y de masa definidas. Mediante las leyes de los gases que acaban de estudiarse, puede demostrarse que los gases también reaccionan en proporciones definidas en volumen. Por ejemplo, *un* volumen de hidrógeno siempre se combina (reacciona) con *un* volumen de cloro para dar *dos* volúmenes de cloruro de hidrógeno si todos los volúmenes se miden en las mismas condiciones de temperatura y presión

$$\begin{array}{ccccc} H_2(g) & + & Cl_2(g) & \longrightarrow & 2HCl(g) \\ 1\text{ volumen} & + & 1\text{ volumen} & \longrightarrow & 2\text{ volúmenes} \end{array}$$

Los volúmenes pueden expresarse en cualquier unidad, ya que se usan las mismas unidades para todos. Joseph Louis Gay-Lussac (1778-1850) resumió varias observaciones experimentales sobre la combinación de volúmenes gaseosos, conduciendo a la **ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación**:

A temperatura y presión constantes, los volúmenes de gases que reaccionan pueden expresarse como una relación sencilla de números enteros.

▶ Entre las muchas contribuciones de Gay-Lussac en los inicios de la química se encuentran el codescubrimiento del boro, su exhaustivo reporte sobre las propiedades del yodo recién descubierto y su desarrollo del *análisis volumétrico* en el que el volumen de la solución de un reactivo es utilizado para determinar la cantidad de otro reactivo.

▶ Esto sólo se aplica a sustancias *gaseosas* a la misma temperatura y presión. No pueden hacerse generalizaciones sobre volúmenes de sólidos y líquidos que experimentan reacciones químicas.

▶ Las proporciones molares son iguales a las proporciones en volumen sólo cuando los reactivos y productos son gaseosos; la ley de Gay-Lussac no se aplica a ningún reactivo o producto sólidos o líquidos que pudieran estar presentes.

La proporción se obtiene a partir de los coeficientes de la ecuación balanceada. Considere los ejemplos siguientes que se basan en observaciones experimentales; pueden mencionarse cientos de ejemplos.

1. Un volumen de nitrógeno puede reaccionar con tres volúmenes de hidrógeno para formar dos volúmenes de amoniaco

$$\underset{\text{1 volumen}}{N_2(g)} + \underset{\text{3 volúmenes}}{3H_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{2 volúmenes}}{2NH_3(g)}$$

2. Un volumen de metano reacciona (arde) con dos volúmenes de oxígeno para dar un volumen de dióxido de carbono y dos volúmenes de vapor de agua

$$\underset{\text{1 volumen}}{CH_4(g)} + \underset{\text{2 volúmenes}}{2O_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{1 volumen}}{CO_2(g)} + \underset{\text{2 volúmenes}}{2H_2O(g)}$$

3. El azufre (un sólido) reacciona con un volumen de oxígeno para formar un volumen de dióxido de azufre

$$S(s) + \underset{\text{1 volumen}}{O_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{1 volumen}}{SO_2(g)}$$

4. Cuatro volúmenes de amoniaco arden en cinco volúmenes de oxígeno para producir cuatro volúmenes de óxido nítrico y seis volúmenes de vapor de agua

$$\underset{\text{4 volúmenes}}{4NH_3(g)} + \underset{\text{5 volúmenes}}{5O_2(g)} \longrightarrow \underset{\text{4 volúmenes}}{4NO(g)} + \underset{\text{6 volúmenes}}{6H_2O(g)}$$

12.13 Teoría cinético-molecular

A principios de 1738, Daniel Bernoulli (1700-1782) imaginó las moléculas gaseosas en movimiento continuo chocando contra las paredes del recipiente que las contenían y, por consiguiente, ejerciendo presión. En 1857, Rudolf Clausius (1822-1888) publicó una teoría que trataba de explicar varias observaciones experimentales que se habían resumido en las leyes de Boyle, Dalton, Charles y Avogadro. Los supuestos básicos de esta **teoría cinético-molecular** de un gas ideal son los siguientes.

1. Los gases se componen de moléculas discretas. Las moléculas individuales son muy pequeñas y están muy separadas en relación con su propio tamaño.
2. Las moléculas gaseosas están en movimiento aleatorio continuo en línea recta a velocidad variable.
3. Las colisiones entre las moléculas gaseosas y contra las paredes del recipiente son elásticas; durante una colisión, la energía total se conserva; esto es, no hay ganancia ni pérdida neta de energía.
4. En cualquier momento dado, sólo una pequeña fracción de las moléculas se encuentran involucradas en las colisiones. Entre colisiones, las moléculas no ejercen fuerzas de atracción ni de repulsión entre sí; en su lugar, cada molécula viaja en línea recta a velocidad constante.

La observación de que los gases pueden comprimirse con facilidad es indicio de que las moléculas están muy separadas. A temperatura y presión ordinarias, las moléculas de gas ocupan una fracción insignificante del volumen total del recipiente que las contiene. Cerca de la temperatura y presión a las que un gas se licúa, el gas se aparta del comportamiento ideal (consulte la sección 12.15) y la atracción y repulsión entre moléculas gaseosas son muy significativas.

La energía cinética es aquella que posee un cuerpo en virtud de su movimiento. Su expresión matemática es $\frac{1}{2}mu^2$, donde m, la masa del cuerpo, puede expresare en gramos y u, su velocidad, puede expresarse en metros por segundo (m/s). Los supuestos de la teoría cinético-molecular pueden utilizarse para relacionar la temperatura con la energía cinética molecular (consulte la sección "Algo más", páginas 431-433).

La energía cinética *promedio* de las moléculas gaseosas es directamente proporcional a la temperatura absoluta de la muestra. La energía cinética *promedio* de las moléculas de gases diferentes es igual a una temperatura dada.

Por ejemplo, la energía cinética promedio de las moléculas es la misma en muestras de He, H_2O, N_2 y O_2 a la misma temperatura. No obstante, las moléculas más ligeras de He poseen una velocidad promedio mucho mayor que las moléculas más pesadas de H_2O, N_2 y O_2 a la misma temperatura (véase la figura 12.8).

Este resultado muy importante de la teoría cinético-molecular puede resumirse como

$$\text{velocidad cinética } EC = \overline{EC} \propto T$$

o

$$\text{velocidad molecular promedio} = \bar{u} \propto \sqrt{\frac{T}{\text{masa molecular}}}$$

▶ Una barra sobre una magnitud indica el *promedio* de esa magnitud.

La energía cinética molecular de los gases aumenta con el incremento de temperatura y disminuye cuando lo hace la temperatura. Sólo se ha mencionado la energía cinética *promedio*; en una muestra dada, algunas moléculas se mueven con suma velocidad, en tanto que otras lo hacen con lentitud. En la figura 12.9 se muestra la distribución de velocidad de las moléculas gaseosas a dos temperaturas.

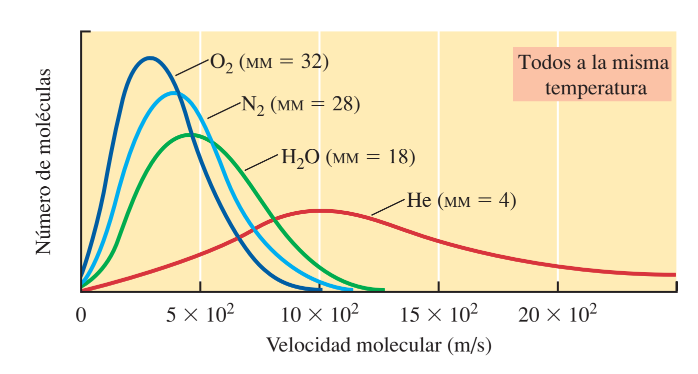


Figura 12.8 Efecto de la masa molecular sobre la distribución de la velocidad molecular a una temperatura dada. En promedio, las moléculas más ligeras, como las del He, se mueven con más velocidad que las más pesadas, como las de O_2.

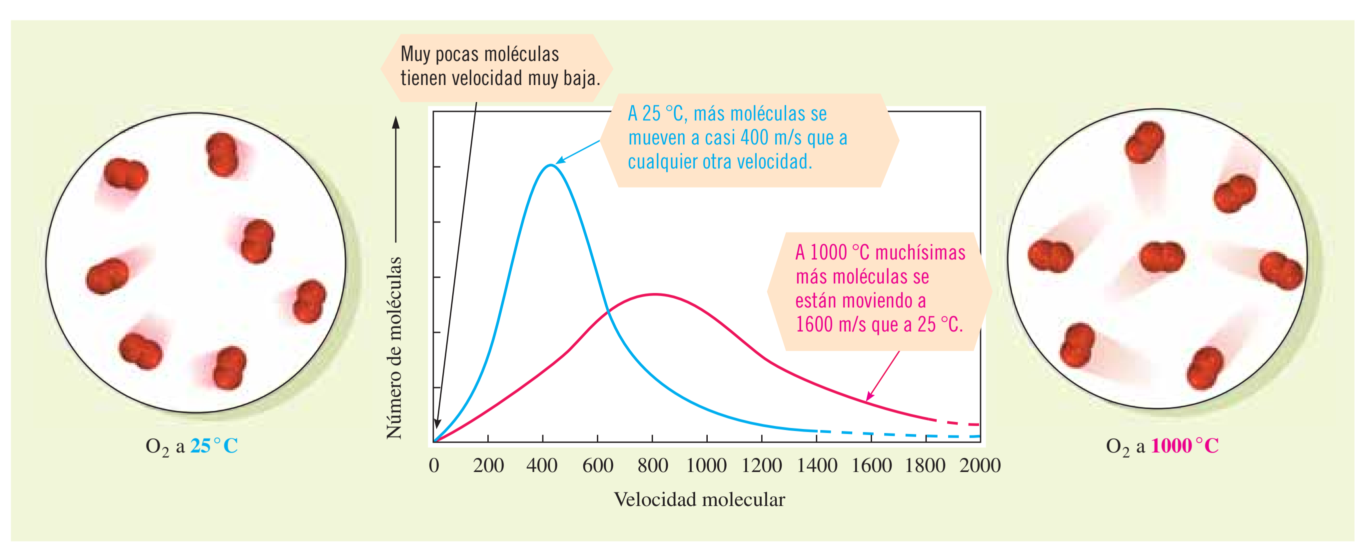


Figura 12.9 Distribución de las velocidades moleculares. En esta gráfica se muestra el número relativo de moléculas de O_2 que tiene una velocidad dada a 25 °C y a 1000 °C. A 25 °C, casi todas las moléculas de O_2 tienen una velocidad que oscila entre 200 y 600 m/s (450-1350 millas por hora). Algunas de las moléculas poseen una velocidad muy alta, de suerte que la curva de distribución se acerca a la línea horizontal muy lentamente. La velocidad molecular promedio es mayor que 1000 °C que a 25 °C.

▶ La descripción matemática de la distribución de las velocidades moleculares se conoce como *distribución de Maxwell-Boltzmann*.

La teoría cinético-molecular explica de manera satisfactoria casi todo el comportamiento de los gases que se observa en cuanto al comportamiento molecular. A continuación se verán las leyes de los gases en términos de la teoría cinético-molecular.

Ley de Boyle

La presión que ejerce un gas sobre las paredes del recipiente que lo contiene se debe a los choques de las moléculas contra sus paredes. La presión depende de dos factores: 1) del número de moléculas que chocan contra las paredes por unidad de tiempo y 2) de la fuerza con que las moléculas golpean las paredes. Si la temperatura se conserva constante, la velocidad promedio y la fuerza de las colisiones se mantienen sin cambios. Sin embargo, si el volumen de una muestra de gas se reduce a la mitad, la presión aumenta al doble debido a que el doble de moléculas choca contra un área dada de la pared por unidad de tiempo. De igual manera, si se duplica el volumen de la muestra de gas, la presión se reduce a la mitad, ya que sólo la mitad de las moléculas de gas choca contra un área dada de la pared por unidad de tiempo (figura 12.10).

Ley de Dalton

Las moléculas de una muestra de gas están muy separadas y no se atraen entre sí de manera significativa. Cada tipo de molécula gaseosa actúa de manera independiente frente a la de otro tipo. En consecuencia, las moléculas de cada gas chocan contra las paredes del recipiente con una frecuencia y vigor que no cambian aun con la presencia de otras moléculas (figura 12.11). Por lo tanto, cada gas ejerce una presión parcial que es independiente de la presencia de otros gases, y la presión total es la suma de todas las colisiones molécula-pared.

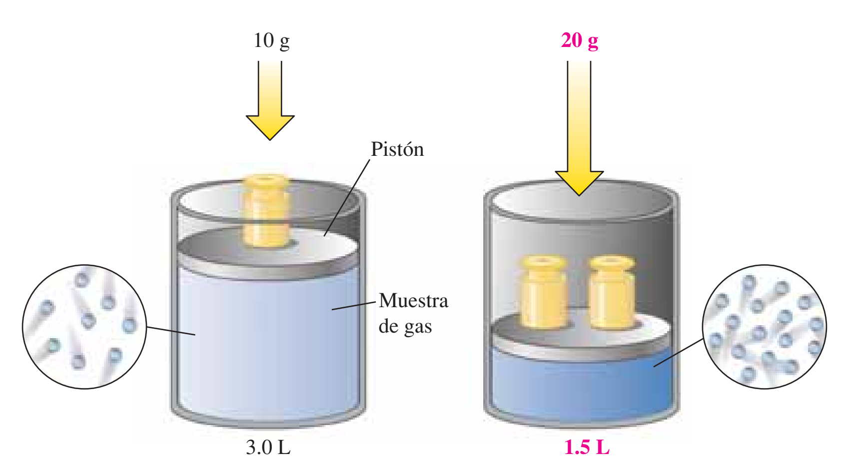


Figura 12.10 Interpretación molecular de la ley de Boyle: el cambio de presión de un gas con el cambio de volumen (a temperatura constante). El aparato completo está encapsulado en una cámara al vacío. En el volumen más pequeño, más moléculas chocan contra las paredes por unidad de tiempo y generan mayor presión.

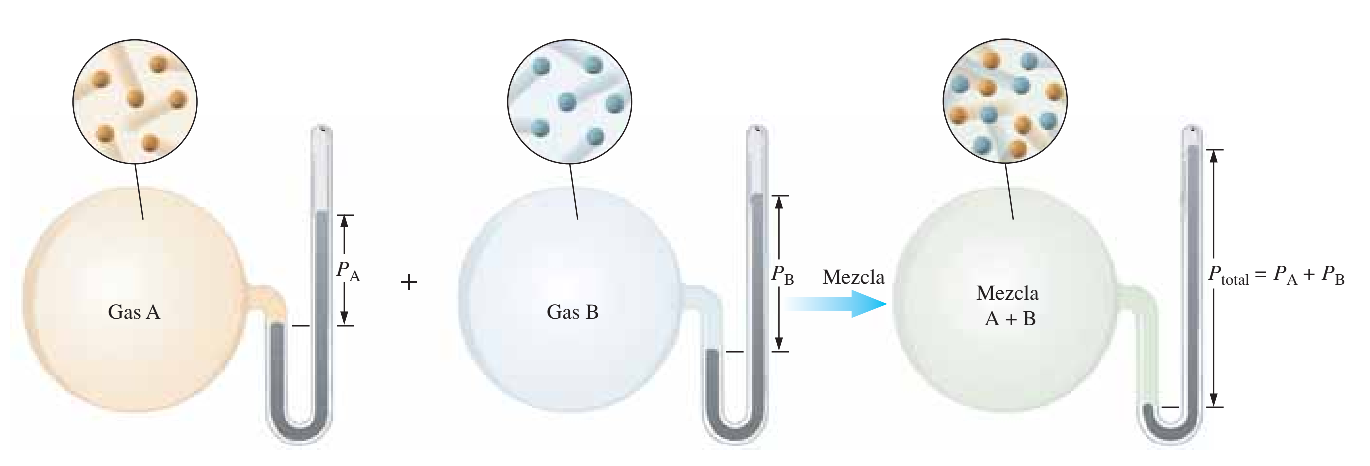


Figura 12.11 Interpretación molecular de la ley de Dalton. Las moléculas actúan de manera independiente en la mezcla, de modo que cada gas ejerce su propia presión parcial debido a sus colisiones moleculares contra las paredes. La presión total es la suma de las presiones parciales de los gases componentes.

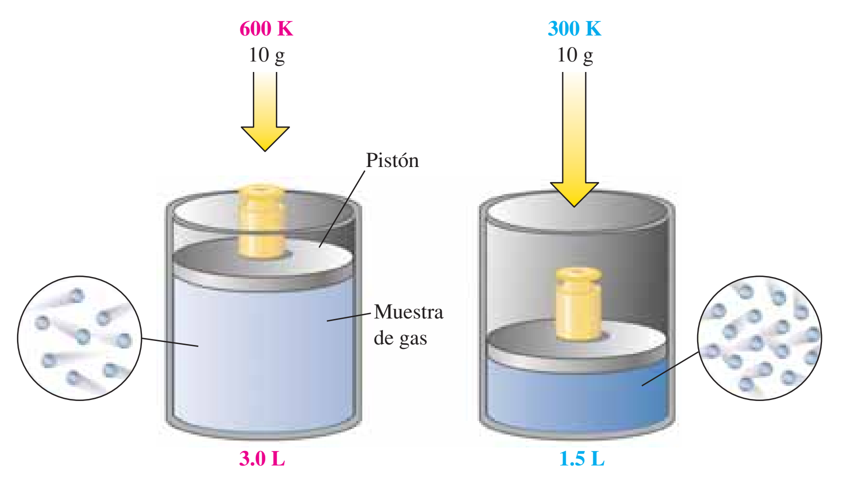


Figura 12.12 Interpretación molecular de la Ley de Charles: el cambio de volumen de un gas con el cambio de temperatura (a presión constante). A la temperatura más baja, las moléculas chocan con menos frecuencia y menos vigor contra las paredes. Por lo tanto, el volumen debe disminuir para mantener la misma presión.

Ley de Charles

Recuerde que la energía cinética promedio es directamente proporcional a la temperatura absoluta. Incrementar al doble la temperatura *absoluta* de una muestra de gas aumenta al doble la energía cinética promedio de las moléculas gaseosas y la fuerza con la que éstas chocan contra las paredes del recipiente que las contiene. A una presión constante, se incrementa al doble el volumen de gas. De manera similar, al disminuir la temperatura absoluta a la mitad, disminuye a la mitad de su valor original la energía cinética promedio; a presión constante, el volumen del gas se reduce a la mitad debido a que disminuye la fuerza con la que chocan las moléculas del gas contra las paredes del recipiente que las contiene (figura 12.12).

ALGO MÁS

Teoría cinético-molecular, ecuación de los gases ideales y velocidad molecular

En 1738, Daniel Bernoulli dedujo la ley de Boyle a partir de las leyes del movimiento de Newton aplicada a moléculas de gases. Esta deducción fue la base del desarrollo matemático más completo de la teoría cinético-molecular que Clausius, Maxwell, Boltzmann y otros hicieron un siglo después. Aunque no es necesario que se estudie la exposición matemática de esta teoría, sus conceptos sí pueden entenderse a partir del razonamiento de la deducción de Bernoulli. Aquí se presentará el razonamiento con base en argumentos de proporcionalidad.

En la teoría cinético-molecular, la presión se considera como resultado de las colisiones de las moléculas gaseosas contra las paredes del recipiente que las contiene. Siempre que cada molécula choque contra la pared, ejercerá un pequeño impulso. Por lo tanto, la presión total es la fuerza total que se ejerce sobre las paredes dividida entre el área de las paredes. La fuerza total sobre las paredes (y, por consiguiente, la presión) es proporcional a dos factores: 1) el impulso que ejerce cada colisión y 2) la velocidad de las colisiones (número de colisiones en un intervalo dado).

$$P \propto (\text{impulso por colisión}) \times (\text{velocidad de las colisiones})$$

Sea m la masa de una molécula individual y u su velocidad. Cuanto más pesada sea la molécula (mayor m) y más rápido su movimiento (mayor u), más fuerte empuja las paredes cuando choca contra ellas. El impulso debido a cada molécula es proporcional a su *momento*, mu.

$$\text{impulso por colisión} \propto mu$$

(*continúa*)

▶ Recuerde que el momento es masa × velocidad.

▶ $\overline{u^2}$ es el promedio de los cuadrados de las velocidades moleculares. Es proporcional al cuadrado de la velocidad promedio, pero las dos magnitudes no son iguales.

(ALGO MÁS, *continuación*)

A su vez, la velocidad de las colisiones es proporcional a dos factores. Primero, la velocidad de colisión debe ser proporcional a la velocidad molecular; cuanto más rápido se muevan las moléculas, tanto más frecuentes serán los choques contra la pared. Segundo, esta velocidad de colisión debe ser proporcional al número de moléculas por unidad de volumen, *N/V*. Cuanto mayor sea el número de moléculas, *N*, en un volumen dado, tantas más moléculas chocarán contra la pared por unidad dada de tiempo.

$$\text{velocidad de las colisiones} \propto (\text{velocidad molecular}) \times (\text{moléculas por unidad de volumen})$$

o

$$\text{velocidad de las colisiones} \propto (u) \times \left(\frac{N}{V}\right)$$

Estas proporcionalidades pueden introducirse en la que describe la presión, para llegar a

$$P \propto (mu) \times u \times \frac{N}{V} \qquad \text{o} \qquad P \propto \frac{Nmu^2}{V} \qquad \text{o} \qquad PV \propto Nmu^2$$

En cualquier instante, no todas las moléculas se mueven a la misma velocidad, *u*. Debe razonarse en términos de comportamiento *promedio* de las moléculas y expresar la magnitud u^2 en términos de un promedio como $\overline{u^2}$, la *velocidad cuadrática media*.

$$PV \propto Nm\overline{u^2}$$

No todas las moléculas chocan en forma perpendicular contra la pared, de modo que deben promediarse (mediante el cálculo) todas las trayectorias. Esto da lugar a una constante de proporcionalidad de $\frac{1}{3}$, y

$$PV = \tfrac{1}{3}Nm\overline{u^2}$$

Esto describe la magnitud *PV* (presión × volumen) en términos de *magnitudes moleculares* —número de moléculas, masas moleculares y velocidades moleculares. El número de moléculas, *N*, está dado por la cantidad de moles, *n*, multiplicada por el número de Avogadro, N_{Prom}, o $N = nN_{\text{Prom}}$. Si se hace esta sustitución, se obtiene

$$PV = \tfrac{1}{3}nN_{\text{Prom}}m\overline{u^2}$$

La ecuación de los gases ideales describe (presión × volumen) en términos de *magnitudes medibles*: cantidad de moles y temperatura absoluta.

$$PV = nRT$$

En consecuencia, se advierte que las ideas de la teoría cinético-molecular conducen a una ecuación de la misma forma que la ecuación macroscópica de los gases ideales. Por lo tanto, la imagen molecular de la teoría concuerda con la ecuación de los gases ideales y da sustento a la teoría. Si se igualan los miembros derechos de las dos últimas ecuaciones y se cancela *n*, se obtiene

$$\tfrac{1}{3}N_{\text{Prom}}m\overline{u^2} = RT$$

Esta ecuación también puede escribirse como

$$\tfrac{1}{3}N_{\text{Prom}} \times \left(2 \times \tfrac{1}{2}m\overline{u^2}\right) = RT$$

A partir de la física sabemos que la *energía cinética* de una partícula de masa *m* que se mueve a una velocidad *u* es $\frac{1}{2}mu^2$. Así que podemos escribir

$$\tfrac{2}{3}N_{\text{Prom}} \times (EC\ \text{promedio por molécula}) = RT$$

o

$$N_{\text{Prom}} \times (EC\ \text{promedio por molécula}) = \tfrac{3}{2}RT$$

Esta ecuación indica que la temperatura absoluta es directamente proporcional a la energía cinética molecular promedio, como lo postula la teoría cinético-molecular. Como hay N_{Prom} moléculas en una mol, el miembro izquierdo de esta ecuación es igual a la energía cinética total de una mol de moléculas.

$$\text{energía cinética total por mol de gas} = \tfrac{3}{2}RT$$

Con esta interpretación, la energía cinética-molecular total de una mol de gas sólo depende de la temperatura, y no de la masa de las moléculas ni de la densidad del gas.

Mediante el razonamiento precedente, también pueden obtenerse algunas ecuaciones útiles de las velocidades moleculares. Si de la ecuación

$$\tfrac{1}{3} N_{Prom} m\overline{u^2} = RT$$

se despeja la **media cuadrática de la velocidad**, $u_{rms} = \sqrt{\overline{u^2}}$,

("rms" viene del término *root-mean-square*), se obtiene

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{N_{Prom}m}}$$

Recuerde que m es la masa de una sola molécula. Por lo tanto, $N_{Prom}m$ es la masa del número de Avogadro de moléculas, o una mol de sustancia; ésta es igual a la *masa molecular*, M, del gas.

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

Ejemplo 12.21 Velocidad molecular

Calcule en metros por segundo la media cuadrática de la velocidad de las moléculas de H_2 a 20 °C. Recuerde que

$$1\text{ J} = 1\frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2}$$

Estrategia

Los valores adecuados se sustituyen en la ecuación que relaciona u_{rms} con la temperatura y masa molecular. Recuerde que R debe expresarse en las unidades adecuadas.

$$R = 8.314\,\frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 8.314\,\frac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}^2}$$

Respuesta

$$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}} = \sqrt{\frac{3 \times 8.314\,\dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{mol}\cdot\text{K}\cdot\text{s}} \times 293\text{ K}}{2.016\,\dfrac{\text{g}}{\text{mol}} \times \dfrac{1\text{ kg}}{1000\text{ g}}}}$$

$$u_{rms} = \sqrt{3.62 \times 10^6\,\text{m}^2/\text{s}^2} = 1.90 \times 10^3\text{ m/s}\ \text{(aproximadamente 4250 mph)}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 92.

Como este ejemplo ilustra, las moléculas de gas están viajando a velocidades muy rápidas en la mayoría de temperaturas —cuanto mayor sea la temperatura y menos pesada sea la molécula, tanto más rápido viajarán.

▶ La **efusión** es el escape de un gas por un orificio pequeño. La **difusión** de un gas es el movimiento, debido al movimiento molecular aleatorio, de un gas en un espacio o la mezcla de un gas con otro.

12.14 Difusión y efusión de gases

Debido a que las moléculas gaseosas están en movimiento continuo, rápido y aleatorio, se difunden con velocidad por todo el volumen disponible de cualquier recipiente (figura 12.13).

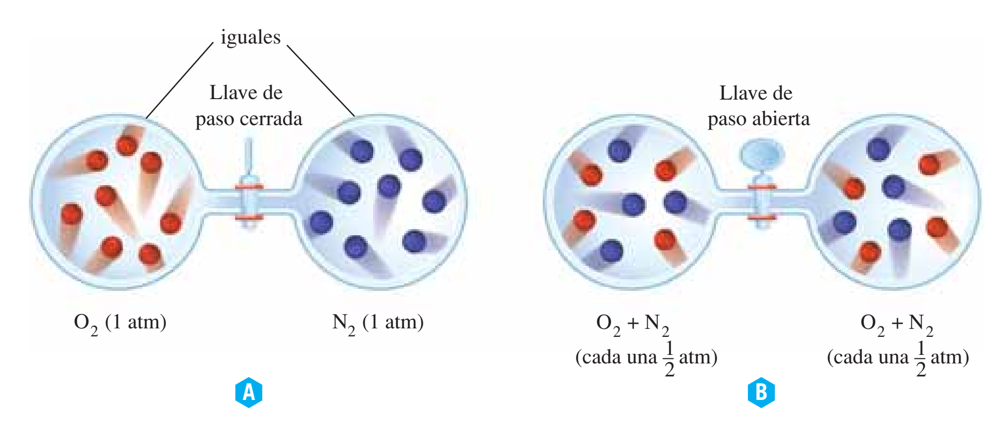
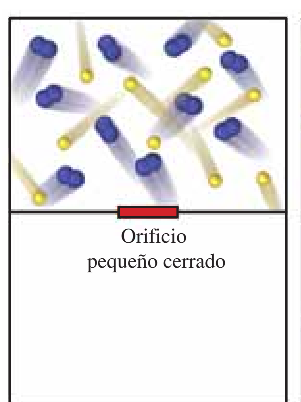
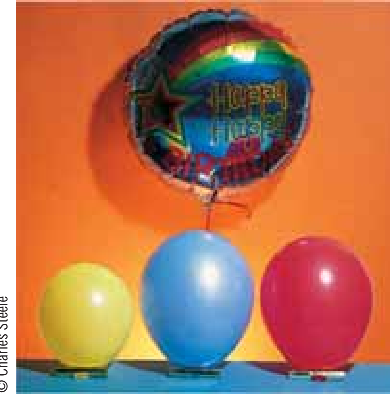


Figura 12.13 Representación de la difusión de gases. El espacio entre las moléculas permite que se mezclen con facilidad entre sí. Las colisiones de las moléculas contra las paredes del recipiente son a las que se debe la presión del gas.





A Visión molecular de la efusión. Las moléculas del gas se mueven con velocidad. Cuando se hace un orificio pequeño, las moléculas ocasionalmente chocan hacia el orificio y escapan hacia la cámara derecha evacuada previamente. Debido a que las moléculas de He (*amarillas*) son más ligeras que las de N_2 (*azules*), se mueven con más velocidad. Tal situación hace que las moléculas de He choquen con más frecuencia hacia el orificio pequeño, de modo que el He escapa con más velocidad hacia la otra cámara que el N_2.

B Se llenaron globos de látex con el mismo volumen de He (*amarillo*), N_2 (*azul*) y O_2 (*rojo*). Las moléculas más ligeras de He salen (por efusión) por los poros pequeños de los globos de látex con más velocidad que el N_2 y el O_2. El globo plateado para fiestas está fabricado con un polímero recubierto con metal cuyos poros son demasiado pequeños para permitir la efusión rápida del He.

C Si una campana de vidrio llena de hidrógeno se pone en contacto con un recipiente poroso lleno de aire, las moléculas de hidrógeno de movimiento más rápido fluyen al interior del recipiente poroso con más velocidad que lo que las de oxígeno y nitrógeno en el aire fluyen fuera del recipiente poroso. Esta situación provoca un incremento de presión dentro del recipiente poroso, suficiente para producir burbujas en el agua del vaso de precipitados.

Figura 12.14 Efusión de gases.

El NH_3 gaseoso (*izquierda*) y el HCl gaseoso (*derecha*) escapan de sus soluciones concentradas. Los gases se mezclan y reaccionan para formar cloruro de amonio sólido, el cual aparece como humo blanco.

$$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$$

Mencione por qué el humo blanco es más prominente cerca de la solución de HCl.

Por ejemplo, si se libera sulfuro de hidrógeno (su olor es de huevo podrido) en una habitación grande, el olor se detectará finalmente en todo el cuarto.

Si una mezcla de gases se coloca dentro de un recipiente con paredes porosas, las moléculas fluyen hacia afuera a través de las paredes. Debido a que se mueven rápido, las moléculas ligeras de gas efunden a través de las pequeñas aberturas del material poroso más rápido que las moléculas más pesadas (figura 12.14).

Aunque el hidrógeno y helio gaseosos son los elementos más abundantes en el universo, sólo existen trazas de ellos en nuestra atmosfera. Esto se debe a la velocidad molecular promedio tan alta de estos elementos derivada de sus bajas masas moleculares. A las temperaturas de nuestra atmosfera, la velocidad que alcanzan estas moléculas es tan grande que excede a la fuerza de atracción gravitacional de la Tierra y se difunden al espacio interplanetario. Por esta razón, casi todo el hidrógeno gaseoso y el helio que probablemente alcanzaron grandes concentraciones en la atmosfera primigenia terrestre hace mucho tiempo, se dispersó hacia el espacio exterior. Esto también ocurre con estos gases en otros planetas pequeños de nuestro sistema solar, en especial en aquellos donde la temperatura promedio es mucho mayor que en la Tierra (Mercurio y Venus). Los cuerpos masivos como las estrellas (entre ellos nuestro Sol) se componen fundamentalmente de H y He.

12.15 Desviaciones del comportamiento ideal de los gases

Hasta este momento hemos estudiado el comportamiento *ideal* de los gases. Con esto se da a entender que la identidad de un gas no afecta a su comportamiento y que las mismas ecuaciones funcionan bastante bien con todos los gases. En condiciones ordinarias, casi todos los gases se comportan de manera ideal; su presión y volumen se describen bien mediante las leyes de los gases ideales, de modo tal que siguen los postulados de la teoría cinético-molecular. Según el modelo cinético-molecular, 1) casi todo el volumen insignificante de una muestra de gas es espacio vacío y 2) las moléculas de los gases *ideales* no se atraen entre sí, pues están demasiado separadas y se consideran masas puntuales sin volumen alguno.

Sin embargo, en ciertas condiciones, casi todos los gases tienen presiones o volúmenes que *no* pueden predecirse con exactitud mediante las leyes de los gases ideales. En la figura 12.15 se ilustra el comportamiento no ideal de los gases. La relación PV/nRT en función de la presión debe ser igual a 1.0 para un gas ideal. No obstante, casi todos los gases muestran desviaciones notables del comportamiento ideal a presión elevada, lo que indica que su comportamiento no sigue en su totalidad lo que se postula en la teoría cinético-molecular.

El comportamiento no ideal de los gases (desviación de las predicciones de las leyes de los gases ideales) es más significativo a *altas presiones* o *temperaturas bajas*, esto es, cerca de las condiciones a las que los gases se licúan.

Johannes van der Waals (1837-1923) estudió las desviaciones del comportamiento ideal de los gases y en 1867 ajustó por medios empíricos la ecuación de los gases ideales

$$P_{\text{ideal}}V_{\text{ideal}} = nRT$$

tomando en cuenta dos factores complicados.

1. Según la teoría cinético-molecular, las moléculas son tan pequeñas, respecto del volumen total del gas, que cada una se puede mover virtualmente en la totalidad del volumen medido, V_{medido}, del recipiente que lo contiene (figura 12.16a). Pero a presión elevada el volumen del gas se comprime en tal forma que sus moléculas se convierten en una fracción significativa del volumen total que ocupaba el gas. Como resultado, el *volumen disponible*, $V_{\text{disponible}}$, de cualquier molécula que se mueva en éste es menor que el *volumen medido*, en una magnitud que depende del volumen excluido de las otras moléculas presentes (figura 12.16b). Para explicar esto, se resta un factor de corrección, *nb*.

$$V_{\text{disponible}} = V_{\text{medido}} - nb$$

▶ Cuanto mayor sea el volumen de la molécula, tanto mayor será el valor de la constante *b* de van de Waals para el gas.

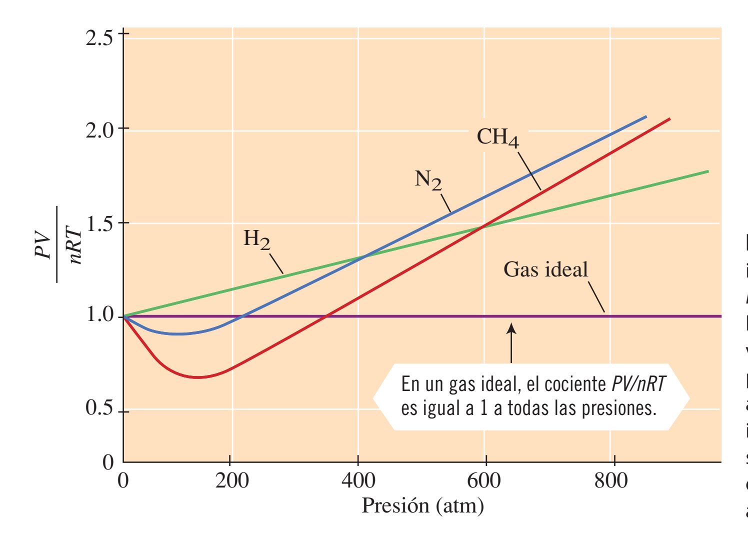


Figura 12.15 Comparación de los comportamientos ideal y no ideal de los gases. En un gas que se comporta de manera ideal, $PV = nRT$ a todas las presiones, de modo que $PV/nRT = 1$ a todas las presiones (*línea horizontal*). El comportamiento ideal puede verificarse midiendo *P*, *V*, *n* y *T* de una muestra de gas a varias presiones y luego calculando $PV = nRT$. A presiones de unas pocas atmosferas, todas esas gráficas muestran que $PV = nRT$ es casi igual a 1 o es casi comportamiento ideal. Los gases distintos se desvían de manera diferente del comportamiento ideal y estas desviaciones de la idealidad se vuelven más pronunciadas a presiones altas.

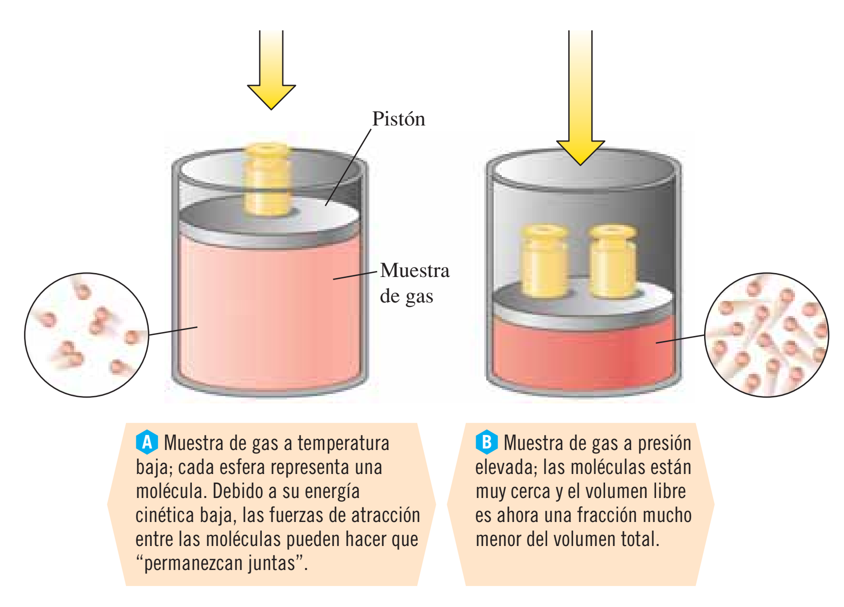


Figura 12.16 Interpretación molecular de las desviaciones del comportamiento ideal.

Con el factor *nb* se corrige el volumen que ocupan las propias moléculas. Las moléculas grandes tienen valores de *b* grandes y cuanto mayor sea el número de moléculas de la muestra (*n* grande), tanto más grande es la corrección de volumen. Sin embargo, el término de corrección se vuelve casi insignificante cuando el volumen es grande (o la presión es baja).

2. La teoría cinético-molecular describe la presión como resultado de las colisiones de las moléculas contra las paredes del recipiente; en esta teoría se considera que las fuerzas de atracción entre las moléculas son insignificantes. En todos los gases reales, las moléculas pueden atraerse entre sí. Sin embargo, a temperatura elevada, la energía potencial debida a las atracciones intermoleculares es insignificantemente pequeña comparada con la energía cinética elevada debida al movimiento rápido de las moléculas y a la gran distancia entre ellas. Cuando la temperatura es muy baja (energía cinética baja), las moléculas se mueven con tal lentitud que la energía potencial debida a las aún pequeñas fuerzas de atracción *se vuelve* considerable. Esta perturbación adquiere aun mayor importancia cuando las moléculas están más cercanas entre sí (a presión elevada). Debido a estas atracciones, las moléculas se desvían de su trayectoria en línea recta y tardan más en llegar a las paredes y, por lo tanto, ocurren pocas colisiones en un intervalo dado de tiempo. Por otra parte, cuando una molécula está a punto de chocar contra la pared, la atracción de sus vecinas hace que la colisión sea menos energética que la ordinaria (figura 12.17). En consecuencia, la presión que el gas ejerce, P_{medida}, es menor que la que ejercería si las atracciones fueran en verdad insignificantes, $P_{\text{ejercida idealmente}}$. Para corregir ésta restamos un factor de corrección, n^2a/V^2, de la presión ideal.

$$P_{\text{medida}} = P_{\text{ejercida idealmente}} - \frac{n^2 a}{V^2_{\text{medido}}}$$

o

$$P_{\text{ejercida idealmente}} = P_{\text{medida}} + \frac{n^2 a}{V^2_{\text{medido}}}$$

En este termino de corrección, los valores grandes de *a* indican fuerzas de atracción potentes. Cuando hay más moléculas (mayor *n*) y cuando las moléculas están más cercanas entre sí (menor V^2 en el denominador), el término de corrección se vuelve más grande. Sin embargo, cuando el volumen es grande, el término de corrección se vuelve insignificante.

Figura 12.17 Una molécula de gas golpea con fuerza diezmada la pared de un recipiente. Las fuerzas de atracción entre una molécula y sus vecinas son significativas.

Cuando estas dos correcciones se sustituyen en la ecuación de los gases ideales, se obtiene la ecuación

$$\left(P_{\text{medida}} + \frac{n^2 a}{V^2_{\text{medido}}}\right)(V_{\text{medido}} - nb) = nRT$$

o

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Esta es la **ecuación de van der Waals**. En esta ecuación, P V, T y n representan los valores *medidos* de presión, volumen, temperatura (expresada en la escala absoluta) y cantidad de moles, respectivamente, como en la ecuación de los gases ideales. Las cantidades a y b son constantes que se obtienen por medios experimentales y son distintas para cada gas diferente (tabla 12.5). Cuando a y b tienen el valor de cero, la ecuación de van der Waals se reduce a la ecuación del gas ideal.

▶ La ecuación de van der Waals, al igual que la ecuación de los gases ideales, se conoce con el nombre de *ecuación de estado*, esto es, una ecuación que describe un estado de la materia.

Los valores relativos de a y b de la tabla 12.5 pueden entenderse en términos de propiedades moleculares. Advierta que el valor de a del helio es muy pequeño; éste es el caso de todos los gases nobles y de muchas otras moléculas no polares, pues entre ellos sólo existen fuerzas de atracción muy débiles, las llamadas fuerzas de dispersión. Las **fuerzas de dispersión** resultan de los dipolos eléctricos de vida corta que se generan por atracción del núcleo de un átomo sobre los electrones de átomos adyacentes. Estas fuerzas existen en todas las moléculas, pero adquieren mayor importancia en moléculas no polares como la de N_2, la cual carece de fuerzas de atracción y nunca se licuaría si no existieran las fuerzas de dispersión. Las moléculas polares como el amoniaco, NH_3, exhiben separación de carga permanente (dipolos), de modo que la fuerza de atracción entre ellas es muy grande; con esto se explica el valor grande a del amoniaco. Las fuerzas de dispersión y las fuerzas dipolares permanentes de atracción se estudian en más detalle en el capítulo 13.

Tabla 12.5 Constantes de van der Waals

Gas	a ($L^2 \cdot atm/mol^2$)	b (L/mol)
H_2	0.244	0.0266
He	0.034	0.0237
N_2	1.39	0.0391
NH_3	4.17	0.0371
CO_2	3.59	0.0427
CH_4	2.25	0.0428

Las moléculas grandes poseen valores grandes de b. Por ejemplo, la molécula diatómica de la primera hilera, H_2, posee un valor más grande b que la monoatómica de He de la primera hilera. El valor de b del CO_2, que tiene tres átomos de la segunda hilera, es mayor que para el N_2, la cual se compone de dos átomos de la segunda hilera.

En el ejemplo siguiente se muestra la desviación del metano, CH_4, del comportamiento del gas ideal a presión elevada.

▶ Cuanto mayor sea la atracción intermolecular, tanto mayor será el valor de la constante a de van de Waals para el gas.

Ejemplo 12.22 Ecuación de van der Waals

Calcule la presión que ejerce 1.00 mol de metano, CH_4, en un recipiente de 500 mL a 25.0 °C suponiendo *a*) comportamiento ideal y *b*) comportamiento no ideal.

Estrategia

a) Los gases ideales siguen la ecuación de los gases ideales. De esta ecuación se despeja P.
b) Para describir al metano como gas no ideal se usa la ecuación de van der Waals y despejamos P.

Respuesta

a) Se emplea la ecuación de los gases ideales para describir el comportamiento de gas ideal,

$$PV = nRT$$

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{(1.00\ \text{mol})\left(\frac{0.0821\ \text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298\ \text{K})}{0.500\ \text{L}} = 48.9\ \text{atm}$$

b) Se utiliza la ecuación de van der Waals para describir el comportamiento no ideal de gas.

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$

Para el CH_4, $a = 2.25\ L^2\ atm/mol^2$ y $b = 0.0428$ L/mol (consulte la tabla 12.5).

$$\left[P + \frac{(1.00\ mol)^2(2.25\ L^2 \cdot atm/mol^2)}{(0.500\ L)^2}\right]\left[0.500\ L - (1.00\ mol)\left(0.0428\ \frac{L}{mol}\right)\right]$$

$$= (1.00\ mol)\left(\frac{0.0821\ L \cdot atm}{mol \cdot K}\right)(298\ K)$$

Al efectuar operaciones y cancelar unidades, obtenemos

$$P + 9.00\ atm = \frac{24.5\ L \cdot atm}{0.457\ L} = 53.6\ atm$$

$$P = 44.6\ atm$$

Ahora debe resolver el ejercicio 98.

La presión es menor 4.3 atm (8.8%) que la que se calculó con la ley de los gases ideales. Se cometería un error importante si se considerara comportamiento ideal a esta presión tan elevada.

Si se repiten los cálculos del ejemplo 12.22 con un volumen veinte veces mayor ($V = 10.0$ L), se obtienen valores de presión de 2.45 atm y de 2.44 atm, respectivamente: una diferencia de sólo el 0.4%.

Para describir el comportamiento no ideal de los gases se han propuesto muchas otras ecuaciones. Cada una comprende magnitudes que deben deducirse por medios empíricos para cada gas.

TÉRMINOS CLAVE

Atmosfera (atm) Unidad de presión; presión que soporta una columna de mercurio de 760 mm de altura a 0 °C; 760 torr.

Bar Unidad de presión; 1 bar es igual a 100 kPa (o 0.987 atm).

Barómetro Dispositivo para medir la presión atmosférica (véanse las figuras 12.1 y 12.2); el líquido suele ser mercurio.

Cero absoluto Punto cero de la escala de temperatura absoluta; −273.15 °C o 0 K; en teoría, la temperatura a la cual el movimiento molecular es mínimo.

Constante universal de los gases R, la constante de proporcionalidad de la ecuación de los gases ideales, $PV = nRT$.

Difusión Movimiento de una sustancia (p. ej., un gas) hacia un espacio o la mezcla de una sustancia (p. ej., un gas) con otra.

Ecuación de van der Waals Ecuación de estado que extiende la ley de los gases ideales a los gases reales por inclusión de dos parámetros determinados por medios empíricos, los cuales son diferentes para gases distintos.

Ecuación del gas ideal El producto de la presión y el volumen de un gas ideal es directamente proporcional a la cantidad de moles de gas y a la temperatura absoluta.

Efusión Escape de un gas por un orificio pequeño o una pared delgada porosa.

Estados condensados Estados sólido y líquido.

Fluidos Sustancias que fluyen con libertad; gases y líquidos.

Fracción molar Moles de un componente de una mezcla divididas entre las moles totales de mezcla.

Fuerzas de dispersión Fuerzas de atracción débiles de corto alcance entre dipolos temporales de vida corta.

Gas ideal Gas hipotético que cumple exactamente los postulados de la teoría cinético-molecular.

Ley de Avogadro A la misma temperatura y presión, volúmenes gaseosos iguales contienen el mismo número de moléculas.

Ley de Boyle A temperatura constante, el volumen que ocupa una masa dada de gas es inversamente proporcional a la presión aplicada.

Ley de Charles A presión constante, el volumen que ocupa una masa definida de un gas es directamente proporcional a su temperatura absoluta.

Ley de Dalton de las presiones parciales La presión total que ejerce una mezcla de gases es igual a la suma de las presiones parciales de cada gas.

Ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación A temperatura y presión constantes, los volúmenes de gases que reaccionan (y todos los productos gaseosos) pueden expresarse en proporciones de números enteros pequeños.

Media cuadrática de la velocidad, u_{rms} Raíz cuadrada de la velocidad cuadrática media, $\sqrt{\overline{u^2}}$. Ésta es igual a $\sqrt{\frac{3RT}{M}}$. para un gas ideal. La media cuadrática de la velocidad es un poco diferente de la velocidad promedio, pero las dos magnitudes son proporcionales.

Manómetro Barómetro de dos brazos (véase la figura 12.1).

Pascal (Pa) Unidad de presión SI; se define como la presión que ejerce una fuerza de un newton sobre un área de un metro cuadrado.

Presión Fuerza por unidad de área.

Presión de vapor Presión que ejerce un vapor en equilibrio con su líquido o sólido.

Presión parcial Presión que ejerce un gas en una mezcla de gases.

Temperatura y presión estándar (TPE) Temperatura estándar 0 °C (273.15 K) y presión normal (una atmosfera) son las condiciones estándar para los gases.

Teoría cinético-molecular Teoría que trata de explicar en términos microscópicos o moleculares las observaciones macroscópicas de los gases.

Torr Unidad de presión; presión que soporta una columna de mercurio de 1 mm de altura a 0 °C.

Vapor Gas que se forma por ebullición o evaporación de un líquido o sublimación de un sólido; término de uso común cuando parte de un sólido o líquido permanece en contacto con el gas.

Volumen molar estándar Volumen que ocupa una mol de gas ideal en condiciones estándar: 22.414 litros.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Ideas básicas

1. Defina presión y dé una definición científica precisa, una que pueda entender alguien que no ha recibido instrucción científica.
2. Indique si cada propiedad es característica de todos los gases, de algunos gases o de un material no gaseoso: *a*) transparente a la luz, *b*) incoloro, *c*) incapaz de atravesar un papel filtro, *d*) más difícil de comprimir que el agua líquida, *e*) inodoro, *f*) se sedimenta en reposo.
3. Describa el barómetro de mercurio. ¿Cómo funciona?

Barómetro

4. ¿Qué es un manómetro? ¿Cómo funciona?
5. Exprese la presión de 675 torr en las unidades siguientes: *a*) mm Hg, *b*) atm, *c*) Pa, *d*) kPa.
6. Una lectura de presión atmosférica típica de laboratorios es 742 torr. Convierta este valor en *a*) psi (libras por pulgada cuadrada), *b*) cm Hg, *c*) pulgadas de Hg, *d*) kPa, *e*) atm y *f*) pies H_2O.
7. Complete la tabla siguiente:

	atm	torr	Pa	kPa
Atmosfera estándar	1			
Presión parcial del nitrógeno en la atmosfera		593		
Un tanque con hidrógeno comprimido			1.61×10^5	
Presión atmosférica en la cima del monte Everest				33.7

8. Indique si cada muestra de materia siguiente es gaseosa. Si la información es insuficiente para que pueda decidir, escriba: "información insuficiente". *a*) Un material se encuentra en un tanque de acero a 100 atm de presión. La densidad del contenido es uniforme en todas sus partes. Cuando el tanque se abre a la atmosfera, el material se expande de inmediato y su volumen aumenta muchas veces. *b*) Un material que sale por la chimenea industrial se eleva 10 m en el aire. Cuando se ve contra el cielo despejado, tiene apariencia blanca. *c*) 1.0 mL de un material pesa 8.2 g. *d*) Cuando un material se libera 10 metros abajo del nivel de un lago a nivel del mar (equivalente a la presión de 76 cm de mercurio), sale a la superficie con velocidad y al mismo tiempo aumenta de volumen. *e*) Material transparente de color verde claro. *f*) Un metro cúbico de un material tiene tantas moléculas como las que hay en 1 m^3 de aire a la misma temperatura y presión.
9. ▲ Las densidades del mercurio y del aceite de maíz son de 13.5 g/mL y 0.92 g/mL, respectivamente. Si se utilizara aceite de maíz en un barómetro, ¿cuál sería su altura de la columna, en metros, a presión atmosférica estándar? (La presión de vapor del aceite es insignificante.)

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

10. Los tanques de acero para almacenar gases son capaces de soportar presiones superiores a 150 atm. Exprese esta presión en psi.
11. Los neumáticos de un automóvil suelen inflarse a 31 psi. Esta lectura se obtiene con un manómetro para neumáticos. *a*) Exprese esta presión en atmosferas. *b*) Calcule la presión interna del neumático a presión atmosférica estándar.

© David J. Green/Alamy

Manómetro para neumáticos

Ley de Boyle: relación presión-volumen

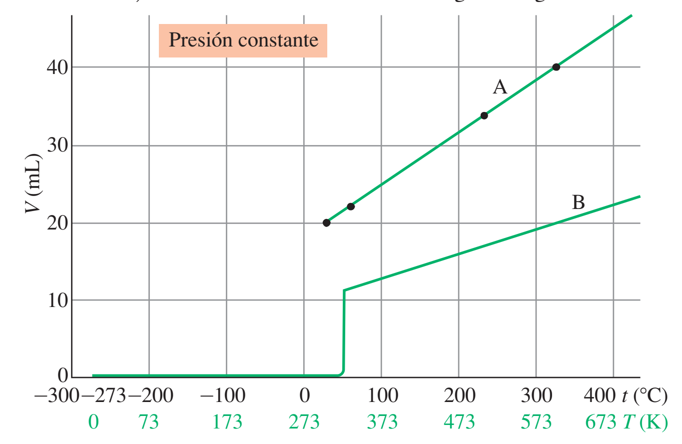
12. *a*) ¿En qué tipo de observaciones (mediciones) se basa la ley de Boyle? Enuncie esta ley. *b*) Utilice el enunciado de la ley de Boyle para deducir una expresión matemática sencilla de la ley de Boyle.
13. En el enunciado de la ley de Boyle, ¿pueden las palabras "una cantidad fija de moles" sustituirse por "una masa definida"? Explique su respuesta.
14. Una muestra de gas contenida en un cilindro equipado con un pistón movible ocupó 300 mL a una presión de 2.00 atm. ¿Cuál será la presión final si el volumen aumenta a 567 mL a temperatura constante?
15. Un globo que contiene 1.50 litros de aire a 1.00 atm se sumerge en agua a una profundidad donde la presión es de 2.50 atm. Calcule el nuevo volumen del globo y considere que la temperatura se mantiene constante.
16. Una muestra de 35.0 L de gas que se tomó en la atmosfera superior a una presión de 59.4 torr se comprimió en un recipiente a 150. mL a la misma temperatura. *a*) ¿Cuál es la nueva presión, en atmosferas? *b*) ¿A qué volumen tendría que comprimirse la muestra original para ejercer una presión de 10.0 atm?
17. Una muestra de gas kriptón ocupa 95.0 mL a 0.500 atm. Si la temperatura permanece constante, ¿qué volumen ocuparía el kriptón a *a*) 5.00 atm, *b*) 0.0500 atm, *c*) 555 torr, *d*) 5.00 torr y *e*) 5.5×10^{-2} torr?
18. ▲ Un cilindro que contiene 10 L de gas helio a una presión de 165 atm se utiliza para inflar globos de juguete a una presión de 1.1 atm. El volumen de cada globo inflado es de 2.5 L. ¿Cuál es el número máximo de globos que pueden inflarse? (Recuerde que en el cilindro "vacío" quedan 10 L de helio a 1.1 atm.)

Ley de Charles: relación volumen-temperatura

19. *a*) ¿Puede establecerse una escala de temperatura absoluta con base en grados Fahrenheit, en lugar de grados Celsius? ¿Por qué? *b*) ¿Puede establecerse una escala de temperatura absoluta que tenga como base un grado del "doble" del grado Celsius? ¿Por qué?
20. *a*) ¿Qué significa "escala de temperatura absoluta"? *b*) Describa los experimentos que condujeron al establecimiento de la escala de temperatura absoluta. ¿Qué relación existe entre las escalas de temperatura Celsius y Kelvin? *c*) ¿Qué significa "cero absoluto"?
21. Complete la tabla siguiente realizando las conversiones de temperatura que se piden. Preste atención a las cifras significativas.

	Temperatura		
	K	°C	°F
Punto de ebullición normal del agua		100	
Referencia de datos termodinámicos	298.15		
El hielo seco se convierte en gas a presión atmosférica		−78.5	
Centro del Sol (estimado)	1.53×10^7		

En esta figura, A es la gráfica del volumen de un gas en función de la temperatura a presión constante de un gas ideal y B es una gráfica del comportamiento real de un gas. Los ejercicios 22 a 24 se basan en la siguiente gráfica.



22. *a*) ¿Por qué una gráfica de volumen en función de la temperatura, a presión constante, como la gráfica precedente, es una línea recta? *b*) ¿En qué tipo de observaciones (mediciones) se basa la ley de Charles? Enuncie esta ley.
23. Una muestra de aire se encuentra originalmente a 23 °C. Si *P* y *n* se mantienen constantes, ¿a qué temperatura se debe enfriar el aire para *a*) disminuir su volumen un 25%, *b*) disminuir su volumen hasta el 25% de su volumen original?
24. ¿Por qué el volumen baja casi a cero cerca de 50 °C en la línea B? ¿Este gas muestra comportamiento ideal a temperaturas superiores a 50 °C? ¿Todos los gases exhiben comportamiento similar?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

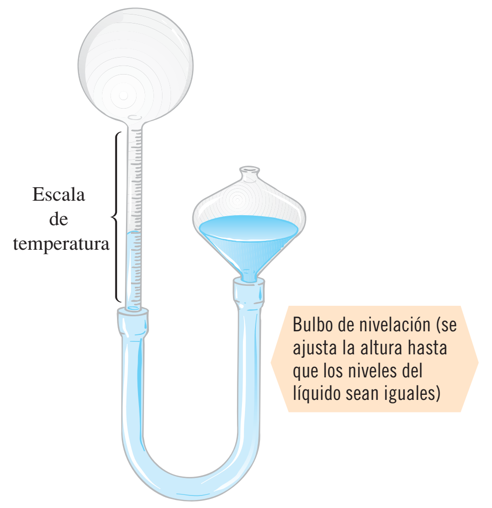
25. Un gas ocupa un volumen de 31.0 L a 19.0 °C. Si la temperatura del gas aumenta a 38.0 °C, a presión constante, *a*) ¿espera que el volumen se duplique a 62.0 L? Explique su respuesta. Calcule el nuevo volumen *b*) a 38.0 °C, *c*) a 400 K y *d*) a 0 °C.

26. Varios globos se inflaron con helio a un volumen de 0.82 L a 26 °C. Se encontró que la temperatura de uno de ellos había bajado a 21 °C. ¿Qué le sucedió al volumen del globo si se encontró que no había escapado el helio?

Globos a diferentes temperaturas

27. ¿Cuáles de los enunciados siguientes son ciertos? ¿Cuáles son falsos? ¿Por qué son ciertos o falsos? *Considere una presión constante* en todos los casos. *a*) Si una muestra de gas se calienta de 100 °C a 200 °C, el volumen se duplicará. *b*) Si el volumen de un gas se calienta de 0 °C a 237 °C, el volumen se duplicará. *c*) Si una muestra de gas se enfría de 1273 °C a 500 °C, el volumen disminuirá en un factor de 2. *d*) Si una muestra de gas se enfría de 100 °C a 200 °C, el volumen disminuirá en un factor de 5. *e*) Si una muestra de gas se calienta de 473 °C a 1219 °C, el volumen aumentará en un factor de 2.

28. ▲ El aparato que se muestra a continuación es un termómetro de gas. *a*) En el punto de hielo, el volumen del gas es de 1.400 L. ¿Cuál será el nuevo volumen si la temperatura del gas aumenta del punto de hielo a 8.0 °C? *b*) Considere que el área de la sección transversal del brazo graduado es de 1.0 cm^2. ¿Cuál sería la diferencia de alturas si la temperatura del gas cambia de 0 °C a 8.0 °C? *c*) ¿Qué modificaciones tendrían que hacerse para mejorar la sensibilidad del termómetro?



29. Un globo meteorológico se infla a un volumen de 135 L en un día en que la temperatura es de 21 °C. Si no hay escape de gases, ¿cuál será el volumen del globo meteorológico si asciende a una altitud donde la temperatura es de −4 °C?

30. Calcule el volumen de un gas ideal a la temperatura del hielo seco (−78.5 °C), del N_2 líquido (−195.8 °C) y del He líquido (−268.9 °C) si éste ocupa 5.00 L a 25 °C. Considere una presión constante; con sus resultados, trace una gráfica y extrapole a volumen cero. En términos teóricos, ¿a qué temperatura el volumen sería cero?

Ley combinada de los gases

31. Clasifique la relación entre las variables *a*) P y V, *b*) V y T, *c*) P y T como *i*) directamente proporcionales o *ii*) inversamente proporcionales.

32. Elabore la gráfica de *a*) P en función de V, *b*) P en función de $1/V$, *c*) V en función de T y *d*) P en función de T de un gas ideal.

33. Una muestra de gas ocupa 363 mL a TPE. ¿A qué presión esta muestra ocupará 236 mL si la temperatura aumenta a 819 °C?

34. Una muestra de 385 mL de neón ejerce una presión de 670 torr a 26 °C. ¿A qué temperatura, en °C, ejercerá una presión de 940 torr en un volumen de 560 mL?

35. Una muestra de 256 mL de gas ejerce una presión de 2.75 atm a 16.0 °C. ¿Qué volumen ocupará a 1.00 atm y 100 °C?

36. Demuestre cómo puede obtener las leyes de Boyle y de Charles a partir de la ecuación de la ley combinada de los gases.

TPE, volumen molar estándar y densidad de gases

37. ¿Cuántas moléculas de gas ideal hay en un matraz de 2.50 L a TPE?

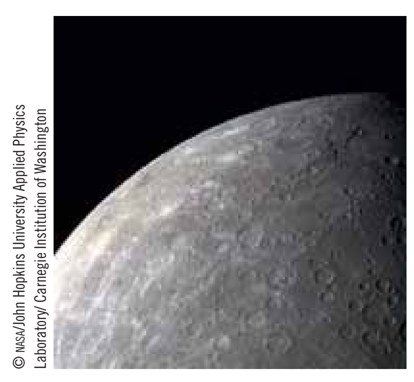
38. *a*) ¿Cuál es la ley de Avogadro? ¿Qué significa? *b*) ¿Qué significa "volumen molar estándar"? *c*) ¿El "volumen molar estándar" se refiere a sólidos y líquidos así como gases? *d*) ¿Existen condiciones diferentes a TPE a las que 1 mol de gas ideal ocuparía 22.4 L? Explique su respuesta.

39. Con un telescopio instalado en la Tierra y un espectrómetro se detectó vapor de sodio como componente principal de la tenue atmosfera de Mercurio. Su concentración aproximada se estima en 1.0×10^5 átomos por cm^3. *a*) Exprese ésta en moles por litro. *b*) La temperatura máxima de la atmosfera de Mercurio que se midió en el *Mariner 10* fue del orden de 970 °C. Calcule

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

la presión parcial aproximada del vapor de sodio a esa temperatura.



Superficie del planeta Mercurio

40. El dibromuro de etileno (DBE) se utilizó alguna vez para fumigar frutas y granos, pero se desechó por el daño potencial que causa a la salud. El DBE es un líquido que hierve a 109 °C. Su masa molecular es de 188 g/mol. Calcule su densidad como gas a 165 °C y 1.00 atm.

41. A la misma temperatura y presión, el nitrógeno es un poco menos denso que el aire. Calcule la densidad del N_2, en g/L, a 1.25 atm y 35 °C. Si la masa molecular promedio del aire es de 29.2, ¿cuál es la densidad del aire en las mismas condiciones?

42. Un técnico de laboratorio olvidó el significado del código de colores de los cilindros de gas, pero recordó que cada uno de dos tanques contenía uno de los gases siguientes: He, Ne, Ar o Kr. Cuando midió la densidad de muestras de los gases de los dos cilindros a TPE, encontró que fueron de 3.74 g/ L y 0.900 g/ L. *a*) Determine por cálculo cuál de estos gases estaba presente en cada tanque. *b*) ¿Pudo haber efectuado esta determinación de la densidad si la temperatura y la presión no hubieran sido las de TPE?

Ecuación de los gases ideales

43. Calcule *R* en L · atm/mol · K, kPa · dm^3/mol · K, J/mol · K y kJ/mol · K.

44. *a*) ¿Qué es un gas ideal? *b*) ¿Qué es la ecuación del gas ideal? *c*) Resuma la lógica que se sigue para obtener la ecuación del gas ideal. *d*) ¿Que es *R*? *e*) ¿Cómo puede derivarse?

45. *a*) Un químico se prepara para llevar a cabo una reacción a presión elevada en la que se requieren 36.0 moles de hidrógeno gaseoso. El químico bombea el hidrógeno a un recipiente rígido de acero de 12.3 L a 25 °C. ¿A qué presión (en atmosferas) debe comprimirse el hidrógeno? *b*) ¿Cuál es la densidad del hidrógeno a presión elevada?

46. Calcule la presión que se necesita para almacenar 2.54 mol de un gas ideal a 45 °C en un volumen de 12.75 L.

47. *a*) ¿Cuántas moléculas de oxígeno gaseoso hay en un recipiente de 500 mL si la presión es de 2.50×10^{-7} torr y la temperatura es de 1225 K? *b*) ¿Cuántos gramos de oxígeno hay en el recipiente?

48. ▲ Un buque tanque que contenía 565 toneladas de cloro líquido tuvo un accidente. *a*) ¿Qué volumen ocuparía esta cantidad de cloro si todo se convirtiera a gas a 750 torr y a 18 °C? *b*) Suponga que todo el cloro queda confinado en un volumen de 0.500 milla de ancho y una profundidad promedio de 60 pies. ¿Cuál sería la longitud, en pies, de esta "nube" de cloro?

49. Un trozo de hielo seco (CO_2(s)) tiene una masa de 22.5 g. Se deposita en un recipiente vacío de 2.5 L. ¿Cuál es la presión en el recipiente a −4 °C?

50. ¿Cuál es la masa de helio, en gramos, necesaria para llenar un globo de 5.0 L a una presión de 1.1 atm a 25 °C?

51. ¿Cuál es la presión ejercida por 1.55 g de gas Xe a 20 °C en un frasco de 560 mL?

52. El volumen molar estándar de un gas ideal es de 22.414 litros por mol a TPE. Sin embargo, el volumen molar estándar de un gas que tiene una masa molecular elevada o fuerzas de atracción intermoleculares intensas puede desviarse significativamente de este valor. Calcule el volumen molar estándar de hexafluoruro de azufre (SF_6), densidad = 6.65 g/L a TPE, y del ácido fluorhídrico (HF), densidad = 0.922 g/L a TPE.

Masa molecular y fórmula de compuestos gaseosos

53. El análisis de un líquido volátil indica que contiene el 37.23% de carbono, el 7.81% de hidrógeno y el 54.96% de cloro en masa. A 150 °C y 1.00 atm, la masa de 500 mL de vapor es de 0.922 g. *a*) ¿Cuál es la masa molecular del compuesto? *b*) ¿Cuál es su fórmula molecular?

54. ▲ Un estudiante recibió un recipiente con etano, C_2H_6, que se cerró a TPE. Por mediciones adecuadas, el estudiante encontró que la masa de la muestra era de 0.244 g y que el volumen del recipiente era de 185 mL. Utilice los datos de este estudiante para calcular la masa molecular del etano. ¿Qué porcentaje de error se obtiene? Sugiera algunas posibles fuentes del error.

55. Calcule la masa molecular de un elemento gaseoso si 0.480 g del gas ocupa 367 mL a 365 torr y 45 °C. Sugiera la identidad del elemento.

56. En el almacén de una fábrica se encontró un cilindro, el cual no tenía etiqueta y nadie recordaba lo que contenía. Se encontró que una muestra de 0.00500 g ocupó 4.13 mL a 23 °C y 745 torr. También se encontró que la muestra se componía sólo de carbono e hidrógeno. Identifique el gas.

57. Del planeta llamado Lejanía al otro extremo de la galaxia, se recogió una muestra de roca porosa en la que estaba atrapado un gas compuesto por carbono y oxígeno, el cual se extrajo y analizó. Se recolectó un volumen de 3.70 mL del gas a TPE. La masa de la muestra de gas fue de 0.00726 g. Análisis adicionales demostraron que sólo un compuesto estuvo presente en la muestra del gas. Con base en estos análisis, ¿cuál es la identidad probable de este gas?

58. ▲ Una muestra de un líquido muy volátil se vaporizó por completo en un matraz de 250 mL sumergido en agua en ebullición. A partir de estos datos calcule la masa molecular (en uma) del líquido. Masa del matraz

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

vacío = 65.347 g; masa del matraz lleno de agua a temperatura ambiente = 327.4 g; masa del matraz y líquido condensado = 65.739 g; presión atmosférica = 743.3 torr; temperatura de ebullición del agua = 99.8 °C; densidad del agua a temperatura ambiente = 0.997 g/mL.

59. Un gas puro se compone del 85.63% de carbono y el 14.37% de hidrógeno en masa. Su densidad es de 2.50 g/L a TPE. ¿Cuál es su fórmula molecular?

Mezclas gaseosas y ley de Dalton

60. *a*) ¿Qué es la presión parcial de los gases? *b*) Enuncie la ley de Dalton y exprésela con símbolos.

61. Una muestra de 25.0 g de oxígeno se confina en un recipiente a 0 °C y 1000 torr. A continuación se bombean 6.00 g de hidrógeno al recipiente a temperatura constante. ¿Cuál será la presión final del recipiente (suponiendo que los gases sólo se mezclan y no reaccionan)?

62. Una mezcla gaseosa contiene 3.23 g de cloroformo, $CHCl_3$, y 1.22 g de metano, CH_4. Suponiendo que ambos compuestos se mantienen como gases, ¿qué presión ejerce la mezcla en el interior de un recipiente metálico de 50.0 mL a 275 °C? ¿Cuál es la presión con la que contribuye el $CHCl_3$?

63. Una mezcla de ciclopropano y oxígeno sirve como anestésico. Si las presiones parciales del ciclopropano y del oxígeno son de 140 torr y 560 torr, respectivamente, ¿cuál es la proporción molar entre el ciclopropano y el oxígeno en esta mezcla? ¿Cuál es la proporción correspondiente de moléculas?

64. ¿Cuál es la fracción molar de cada gas en una mezcla cuyas presiones parciales son de 0.467 atm de He, 0.317 atm de Ar y 0.277 atm de Xe?

65. ▲ Suponga que el aire no contaminado tiene la composición que aparece en la tabla 12.2. *a*) Calcule el número de moléculas de N_2, O_2 y Ar en 1.00 L de aire a 21 °C y 1.00 atm. *b*) Calcule la fracción molar del N_2, O_2 y Ar en el aire.

66. En tres recipientes de 2.50 L hay muestras separadas de N_2, O_2 y H_e. Cada uno ejerce una presión de 1.50 atm. *a*) Si todos los gases se introducen en un recipiente de 1.00 L, sin cambio de temperatura, ¿cuál será la presión resultante? *b*) ¿Cuál es la presión parcial del O_2 en la mezcla? *c*) ¿Cuáles son las presiones parciales del N_2 y He?

67. Se recolectó hidrógeno sobre agua a 20 °C y 757 torr. El volumen de esta muestra de gas fue de 35.3 mL. ¿Qué volumen ocupará el hidrógeno seco a TPE?

© Charles D. Winters

H_2 recolectado sobre agua

68. Una muestra de nitrógeno ocupa 249 mL a TPE. Si la misma muestra se recoge sobre agua a 25 °C y 750 torr, ¿Cuál sería el volumen de la muestra de gas?

69. ▲ Un estudio realizado en alpinistas que llegaron a la cima del monte Everest sin dotación de reserva de oxígeno, reveló que la presión parcial del O_2 y CO_2 de sus pulmones era de 35 torr y 7.5 torr, respectivamente. La presión barométrica en la cima era de 253 torr. Suponga que los gases pulmonares están saturados con humedad a la temperatura corporal de 37 °C. Calcule la presión parcial del gas inerte (en su mayor parte nitrógeno) en los pulmones de los alpinistas.

70. Un frasco de 4.00 L que contiene He a 6.00 atm se conecta a otro frasco de 2.00 L que contiene N_2 a 3.00 atm y se deja que los gases se mezclen. *a*) Calcule la presión parcial de cada gas luego de que se mezclaron. *b*) Calcule la presión total de la mezcla. *c*) ¿Cuál es la fracción molar del helio?

71. Una muestra de 3.46 L de un gas se recibió sobre agua un día en que la temperatura era de 21 °C y la presión barométrica de 718 torr. La masa de gas seco fue de 4.20 g. ¿Cuál es la masa molecular del gas?

Estequiometría de reacciones en que intervienen gases

72. Durante una colisión, las bolsas de aire de un automóvil se inflan con el N_2 gaseoso que se forma por la descomposición explosiva de la azida de sodio, NaN_3.

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

¿Qué masa de azida de sodio se necesita para inflar una bolsa de 25.0 L a una presión de 1.40 atm a 25 °C?

73. Suponiendo que los volúmenes de todos los gases se miden a la misma temperatura y presión, calcule el volumen de vapor de agua que puede obtenerse en la reacción explosiva de una mezcla de 725 mL de hidrógeno gaseoso y 325 mL de oxígeno gaseoso.

74. ▲ Un litro de vapor de azufre, $S_8(g)$, a 600 °C y 1.00 atm se quema en oxígeno puro en exceso para dar dióxido de azufre gaseoso, SO_2, medido a la misma temperatura y presión. ¿Qué masa de SO_2 se formó?

75. Calcule el volumen de metano, CH_4, medido a 300 K y 825 torr, que puede producirse por descomposición bacteriana de 1.10 kg de un azúcar sencillo.

$$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow 3CH_4 + 3CO_2$$

76. ▲ Una forma común para preparar oxígeno en el laboratorio es

$$2KClO_3(s) \xrightarrow{\text{calor/MnO}_2} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

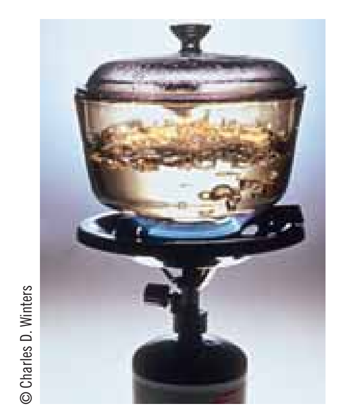
Si se le pidiera diseñar un experimento para llenar cuatro recipientes de 250. mL con O_2 a 25 °C y 762 torr y tener un desecho del 25%, ¿qué masa de clorato de potasio necesitaría?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

77. En muchos vehículos de remolque se usan estufas pequeñas de propano para cocinar alimentos. ¿Qué volumen de aire (consulte la tabla 12.2) se necesita para quemar 8.50 L de propano, C_3H_8? Considere que todos los volúmenes de gas se miden a la misma temperatura y presión.

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(g)$$



© Charles D. Winters

Estufa de propano

78. Si se hacen reaccionar 3.00 L de nitrógeno y 7.00 L de hidrógeno, ¿cuántos litros de $NH_3(g)$ se pueden formar? Considere que todos los gases están a la misma temperatura y presión y que se consume todo el reactivo limitante.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

79. Si se queman 12.50 L de amoniaco en 20.00 L de oxígeno a 500 °C, ¿Qué volumen de óxido nítrico, NO, gaseoso se formará? ¿Qué volumen de vapor, $H_2O(g)$, se produce? Considere que todos los gases están a la misma temperatura y presión y que se consume todo el reactivo limitante.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

80. ¿Qué masa de KNO_3 tiene que descomponerse para producir 21.1 L de oxígeno medido a TPE?

$$2KNO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2KNO_2(s) + O_2(g)$$

81. Con referencia al ejercicio 80, una muestra impura de 55.8 g de KNO_3 se calentó hasta que todo el KNO_3 se descompuso. El oxígeno que se liberó ocupó 4.22 L a TPE. ¿Qué porcentaje de la muestra era KNO_3? Considere que las impurezas no producen oxígeno.

82. ▲ Por calentamiento de una muestra de 5.913 g de una mena que contiene un sulfuro metálico, en presencia de oxígeno en exceso, se forma 1.177 L de SO_2, medidos a 35 °C y 755 torr. Calcule el porcentaje en masa de azufre en la mena.

83. ▲ Las reacciones siguientes ocurren dentro una máscara antigás (aparato para respirar en forma autónoma) que utilizan los mineros. El H_2O y CO_2 provienen del aire exhalado y el O_2 se inhala conforme se genera. El KO_2 es superóxido de potasio; el CO_2 se convierte en $KHCO_3$, carbonato acido de potasio, de modo que no hay inhalación de CO_2 en cantidad significativa.

$$4KO_2(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 4KOH(s) + 3O_2(g)$$
$$CO_2(g) + KOH(s) \longrightarrow KHCO_3(s)$$

a) ¿Qué volumen de O_2, medido a TPE, se produce cuando reacciona por completo 1.25 g de KO_2? *b*) ¿Cuál es este volumen a la temperatura corporal de 37 °C y 1.00 atm? *c*) ¿Qué masa de KOH se produce en el inciso *a*)? *d*) ¿Qué volumen de CO_2, medido a TPE, reaccionará con la masa de KOH que se forma en el inciso *c*)? *e*) ¿Cuál es el volumen de CO_2 del inciso *d*) medido a 37 °C y 1.00 atm?

84. ▲ Representemos a la gasolina como si fuera octano, C_8H_{18}. Cuando los hidrocarburos combustibles se queman en presencia de oxígeno suficiente, se forma CO_2.

$$\text{Reacción A: } 2C_8H_{18} + 25O_2 \longrightarrow 16CO_2 + 18H_2O$$

Pero cuando el suministro de oxígeno es limitado, se forma el gas venenoso monóxido de carbono, CO.

$$\text{Reacción B: } 2C_8H_{18} + 17O_2 \longrightarrow 16CO + 18H_2O$$

En todo motor de automóvil, no importa cuán bien afinado esté se quema el combustible por combinación de estas dos reacciones. Suponga que el motor del automóvil se enciende en marcha lenta en una cochera cerrada con un volumen de aire de 97.5 m^3. En este motor se quema el 95.0% de combustible según la reacción A, y el resto, por la reacción B. *a*) ¿Cuántos litros de octano, densidad 0.702 g/mL, deben quemarse para que el CO alcance una concentración de 2.00 g/m^3? *b*) Si el motor en marcha lenta quema combustible a un ritmo de 1.00 gal/h (0.0631 L/min), ¿cuánto tiempo tarda en llegar a la concentración de CO en el inciso *a*)?

Teoría cinético-molecular y velocidades moleculares

85. Reseñe la teoría cinético-molecular.

86. Coloque estos gases en orden de velocidad molecular promedio ascendente a 25 °C: Kr, CH_4, N_2, CH_2Cl_2.

87. ¿Cómo se explica en términos de la teoría cinético-molecular *a*) la ley de Boyle, *b*) la ley de Dalton, *c*) la ley de Charles?

88. Las moléculas de SiH_4 son más pesadas que las de CH_4; sin embargo, a la luz de la teoría cinético-molecular, la energía cinética promedio de dos gases es igual a la misma temperatura. ¿Cómo explica esto?

89. ▲ A 22 °C, las moléculas de Cl_2 tienen cierta media cuadrática de la velocidad (que no es necesario calcular). ¿A qué temperatura la media cuadrática de la velocidad de las moléculas de F_2 es la misma?

90. ▲ *a*) ¿Cómo varía la velocidad promedio de las moléculas gaseosas con la temperatura? *b*) Calcule la

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

relación entre la media cuadrática de la velocidad de las moléculas de N_2 a 100 °C y la media cuadrática de la velocidad de las mismas moléculas a 0.0 °C.

91. ¿Cómo son la energía cinética promedio y la velocidad promedio de cada gas en una mezcla?

92. *a*) Si calienta una muestra gaseosa en un recipiente de volumen fijo, la presión aumenta; utilice la teoría cinético-molecular para explicar el aumento de presión. *b*) Si el volumen de una muestra gaseosa se reduce a temperatura constante, la presión aumenta. Utilice la teoría cinético-molecular para explicar el aumento de presión.

Desviaciones del comportamiento ideal de los gases

93. ¿Cuál es la ecuación de van der Waals? ¿En qué difiere ésta de la ecuación de los gases ideales?

94. De los gases siguientes, ¿cuál esperaría que se acercara más al comportamiento ideal en las mismas condiciones: H_2, F_2, HF? ¿Cuál esperaría que se desviara más del comportamiento ideal? Explique ambas respuestas.

95. ¿El efecto de la atracción molecular sobre las propiedades de los gases se volvería más significativo o menos significativo si *a*) el gas se comprime a un volumen pequeño a temperatura constante; *b*) se introduce más gas en el mismo volumen a la misma temperatura; *c*) se incrementa la temperatura del gas a presión constante?

96. ¿El efecto del volumen molecular sobre las propiedades de los gases se volvería más significativo o menos significativo si *a*) el gas se comprime a un volumen pequeño a temperatura constante; *b*) se introduce más gas en el mismo volumen a la misma temperatura; *c*) se incrementa la temperatura del gas a presión constante?

97. En cada uno de los pares de gases siguientes, indique cuál fluye hacia afuera más rápido: *a*) CO_2 o F_2; *b*) O_2 o N_2; *c*) CH_4 o C_2H_6; *d*) dos clorofluorocarbonos: $CFCl_3$ o $C_2Cl_2F_4$.

98. Calcule la presión de una muestra de tetracloruro de carbono, CCl_4, si 1.00 mol ocupa 35.0 L a 77.0 °C (ligeramente arriba de su punto de ebullición normal). Considere que el CCl_4 sigue *a*) la ley de los gases ideales, *b*) la ecuación de van der Waals. Las constantes de van der Waals del CCl_4 son $a = 20.39\ L^2 \cdot atm/mol^2$ y $b = 0.1383$ L /mol. *c*) Repita los cálculos de los incisos *a*) y *b*) pero ahora con una muestra de gas de 3.10 mol confinadas en 5.75 L a 135 °C.

99. El volumen molar de una muestra de gas es de 10.1 L a la presión de 745 torr y una temperatura de −138 °C. ¿El gas se está comportando idealmente?

100. Se desean almacenar 165 g de CO_2 en un tanque de 12.5 L a temperatura ambiente (25 °C). Calcule qué presión tendría el gas utilizando *a*) la ley de los gases ideales y *b*) la ecuación de van der Waals. Para el CO_2 $a = 3.59\ L^2 \cdot atm/mol^2$ y $b = 0.0427$ L/mol

101. A temperaturas elevadas y presiones muy bajas, los gases se comportan idealmente, pero conforme se incrementa la presión el producto de *PV* es menor que el producto de *nRT*. Explique este hecho a nivel molecular.

Ejercicios mixtos

102. A 1600 °C, la densidad del hierro líquido es de 6.88 g/cm^3, y a 20 °C la densidad del hierro sólido es de 7.86 g/cm^3. Con estos datos, calcule el volumen molar del hierro a cada temperatura y compare el valor que calculó con los que aparecen en la tabla 12.1 para compuestos diferentes.

103. Dado que el volumen molar del dióxido de carbono líquido a −37 °C es de 39.9 mL/mol y el volumen molar del dióxido de carbono sólido a −79 °C es de 28.2 mL/mol, calcule la densidad del dióxido de carbono en estas dos condiciones. Si el dióxido de carbono actuara como gas ideal, ¿cuál sería su densidad a 50 °C? Si se comparan estos valores de densidad con el estado físico del dióxido de carbono, ¿qué cambio de fase causa el cambio más grande de densidad?

104. Un estudiante va a efectuar un experimento de laboratorio en el que tiene que generar y recolectar 85 mL de oxígeno seco gaseoso a una atmosfera y a 25 °C. ¿Qué masa mínima de agua necesita para generar el oxígeno por electrólisis del agua?

105. Para medir en el laboratorio presiones muy bajas de gases en líneas de vacío de vidrio se usa el manómetro inclinado de McLeod, el cual funciona comprimiendo un volumen grande de gas a baja presión a un volumen mucho menor a fin de que la presión se pueda medir con más facilidad. ¿Cuál es la presión de un gas en una línea de vacío si un volumen de 53.3 mL del gas, cuando se comprime a 0.235 mL, soporta una columna de mercurio de 16.9 mm?

Manómetro de McLeod

106. Imagine que vive en una cabina con un volumen interior de 175 m^3. En una mañana fría, la temperatura del aire interior es de 10 °C, pero por la tarde el sol calentó el aire de la cabina a 18 °C. La cabina no está sellada; por lo tanto, la presión interna es igual a la externa. Suponga que la presión se mantiene constante durante el día. ¿Cuántos metros cúbicos de aire debieron salir de la cabina a causa del calentamiento solar? ¿Cuántos litros?

107. Cierto tanque puede contener sin riesgo un gas a una presión de 44.3 atm. Cuando el tanque contiene 38.1 g de N_2 a 25 °C, el gas ejerce una presión de 10.1 atm. ¿A qué temperatura máxima puede calentarse sin riesgo la muestra de gas?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

108. Calcule la masa molecular del Freón−12 (un clorofluorocarbono) si 8.29 L de vapor a 200 °C y 790 torr tiene una masa de 26.8 g.

109. Escriba una ecuación en la cual la densidad se establezca en términos de R, P, T, y otros más si es necesario.

110. Escriba una ecuación en la cual se exprese la relación entre P y T a n y V constantes. Dé un ejemplo que no sea de laboratorio donde se aplique esta relación.

111. Un recipiente de volumen desconocido se llenó con aire a una presión de 3.25 atm. Luego este recipiente se conectó a un recipiente al vacío de volumen conocido de 5.00 L y se dejó que el aire se expandiera en el recipiente. La presión final del aire (en ambos recipientes) fue de 2.40 atm. Calcule el volumen del primer recipiente.

112. ▲ La humedad relativa es la relación entre la presión del vapor de agua en el aire y la presión de vapor de agua en aire, saturado con vapor de agua a la misma temperatura.

$$\text{humedad relativa} = \frac{\text{presión parcial real del } H_2O}{\text{presión parcial del vapor de } H_2O \text{ si hay saturación}}$$

Por lo común, esta cantidad se multiplica por 100 para obtener la humedad relativa porcentual. Suponga que la humedad relativa porcentual es del 80.0% al 91.4 °F (33.0 °C) en una casa con volumen de 245 m^3. En ese momento se enciende el aparato de aire acondicionado. Debido a que el vapor de agua se condensa en los serpentines fríos del acondicionador de aire, el vapor de agua también se separa del aire conforme éste se enfría. Después de que la temperatura llego a 77.0 °F (25 °C), se midió la humedad relativa y fue del 15.0%. *a*) ¿Qué masa de agua se separó del aire de la casa? (*Recordatorio:* Tome en cuenta la diferencia de saturación de presión de vapor de agua a las dos temperaturas.) *b*) ¿Qué volumen ocupa esta agua líquida a 25 °C? (Densidad del agua líquida a 25 °C = 0.997 g/cm^3.)

113. Un matraz de 450 mL contiene 0.500 g de nitrógeno gaseoso a una presión de 744 torr. ¿Son suficientes estos datos para que pueda calcular la temperatura del gas? Si no es así, ¿qué dato(s) falta(n)? Si es así, ¿cuál es la temperatura en °C?

114. Utilice la ley de los gases ideales y la ecuación de van der Waals para calcular la presión que ejerce una muestra de 4.00 mol de amoniaco en un recipiente de 25.0 L a 100 °C. Calcule la diferencia porcentual respecto de la presión ideal de los dos resultados.

115. ¿Qué volumen de fluoruro de hidrógeno a 743 torr y 24 °C se formará en la reacción de 38.3 g de difluoruro de xenón con una cantidad estequiométrica de agua? La ecuación *sin balancear* es

$$XeF_2(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Xe(g) + O_2(g) + HF(g)$$

¿Qué volúmenes de oxígeno y de xenón se forman en estas condiciones?

116. El cianógeno se compone del 46.2% de carbono y el 53.8% de nitrógeno en masa. A la temperatura de 25 °C y 750 torr de presión, 1.00 g de cianógeno gaseoso ocupa 0.476 L. Determine la fórmula empírica y la fórmula molecular del cianógeno.

117. Las bombillas de luz incandescente contienen gases nobles, como argón, a fin de que el filamento sea más durable. El volumen aproximado de una bombilla de 100 watts es de 130 cm^3 y contiene 0.125 g de argón. ¿Cuántos gramos de argón debe haber en una bombilla de 150 watts en las mismas condiciones de temperatura y presión si el volumen de la bombilla de mayor potencia (vataje) fuera de 180 cm^3?

Ejercicios conceptuales

118. En el Reino Unido, la escala Celsius se ha utilizado desde 1970 para expresar exclusivamente la temperatura, a excepción de algunas publicaciones y transmisiones que citan en sus reportes climatológicos temperaturas en Fahrenheit para beneficio de aquellos nacidos antes de 1950. En Londres, la temperatura mínima promedio en diciembre es de 38. ¿Es más razonable que este valor sea 38 °F, 38 °C o 38 K? En julio, la temperatura máxima promedio es de 22. ¿Es más razonable que este valor sea 22 °F, 22 °C o 22 K? En contraste, en el casquete polar sur de la parte obscura de la Luna la temperatura puede ser 40. ¿Es más razonable que sea 40 °F, 40 °C o 40 K?

119. La confianza de un motor a vapor depende, en parte, del gran cambio en volumen que ocurre cuando el agua líquida se convierte a vapor de agua. La densidad del agua líquida a 100 °C es de 0.958 g/mL y la densidad del vapor a 100 °C es de 0.598 g/mL. Calcule el volumen molar del agua líquida y del vapor a 100 °C y la proporción del volumen molar del vapor al de agua líquida.

120. ▲ Se trató de recolectar el dióxido de carbono que se produce por descomposición de un mineral que contiene carbonatos mediante el burbujeo del gas en ácido acético líquido puro. En el experimento se obtuvieron 500 mL de una mezcla gaseosa de ácido acético y dióxido de carbono a 1.00 atm y 16.0 °C. La presión de vapor del ácido acético puro a 16.0 °C es de 400 torr. ¿Cuál fue la masa total de la muestra que se recolectó?

121. El acetileno, C_2H_2, el gas que se usa en los sopletes para soldar, se produce por reacción de carburo de calcio (CaC_2) con agua. El otro producto de la reacción es hidróxido de calcio. *a*) Escriba la ecuación química para obtener C_2H_2. *b*) ¿Qué volumen de C_2H_2, medido a 22 °C y 965 torr, se forma en la reacción completa de 10.2 g de CaC_2 y 5.23 g de H_2O?

© Charles D. Winters

Soplete de acetileno

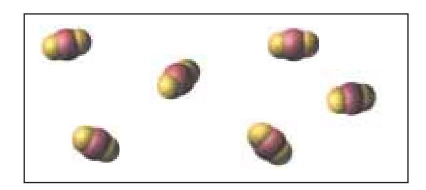
Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

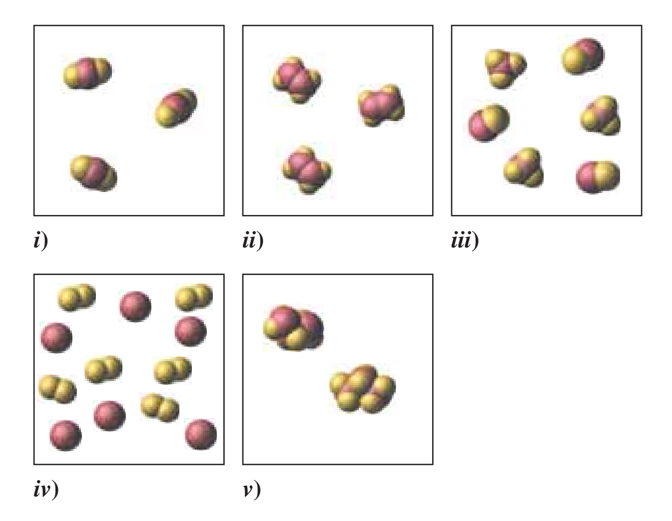
122. Dibuje de nuevo la figura 12.12, no sólo para representar la reducción de espacio entre las moléculas conforme el sistema se enfría de 600 K a 300 K, sino también para destacar el cambio de energía cinética.

123. Suponga que se le pide que introduzca cierta masa de un gas dado en un recipiente de volumen fijo a una temperatura y presión especificadas. ¿Es posible que pueda hacer lo que se le pide? Explique su respuesta.

124. Las moléculas gaseosas de la caja reaccionan a temperatura y presión constantes.



a) Si el volumen inicial es de 2.5 L y el volumen final de 1.25 L, ¿en cuáles de las cajas siguientes (*i* a la *v*) se encontrarían los productos de reacción? Explique su razonamiento. *b*) Represente a los átomos rosas como "A" y a los átomos amarillos como "B", y escriba la ecuación química que tiene lugar.



125. Un matraz de 503 mL contiene 0.0243 mol de un gas ideal a una temperatura y presión dadas. Otro matraz contiene 0.0388 mol del gas a la misma temperatura y presión. ¿Cuál es el volumen del segundo matraz?

126. La fracción molar es una de las pocas magnitudes que se expresa como fracción. En cambio, es más frecuente el uso del porcentaje. Cite uno de los primeros ejemplos en este texto donde se usó el porcentaje en lugar de una fracción. Escriba una ecuación en la que se relacionen la fracción molar con el porcentaje molar.

127. Explique por qué es menos probable que los gases a presión elevada o baja temperatura se comporten idealmente.

128. El 99.997% del aire (por volumen) está constituido por nitrógeno, oxígeno, argón y dióxido de carbono. Sin embargo, una pequeña cantidad de los demás gases nobles se encuentra presente en el aire:

Gas	Presiones parciales, atm
Neón	0.00001818
Helio	0.00000524
Kriptón	0.00000114
Xenón	0.000000087

¿Cuántos átomos de xenón hay por litro de aire?

129. La escala de octanos de la gasolina es una medida de su resistencia a la autocombustión (golpe). Es un número que da el porcentaje de isooctano (C_8H_{18}) en una mezcla de isooctano y n-heptano (C_7H_{16}) que debería de tener la misma capacidad de resistencia al golpe. Por ejemplo: la gasolina "regular", con un conteo de 87 octanos, tiene la misma tendencia de golpe que una mezcla del 87% isooctano y el 13% de n-heptano. Cuando se quema el isooctano, reacciona con oxígeno para formar dióxido de carbono y agua. Escriba la ecuación completa y balanceada para la combustión del isooctano. Un galón de isooctano produce 509 L de vapor a TPE cuando este gas se quema. ¿Qué volumen de dióxido de carbono se produce a TPE?

130. Debido a que las energías cinéticas medias de diferentes moléculas de gases son iguales a determinada temperatura, y la energía cinética de las molécula es directamente proporcional a la masa y al cuadrado de la velocidad, las moléculas de gases que poseen bajo peso molecular tienen un promedio mayor de velocidad comparado con moléculas de gases con mayor peso molecular. A 25 °C, ¿todas las moléculas de hidrógeno (H_2) tendrán una velocidad mayor que todas las moléculas de oxígeno (O_2)? ¿Alguna molécula de hidrógeno tendrá velocidad cercana a 0 m/s? ¿Alguna molécula de oxígeno tendrá una velocidad mayor que la velocidad media de todas las moléculas de hidrógeno?

131. Un gas que es "más ligero que el aire" tiene un peso molecular menor que el peso medio de los pesos moleculares de los gases que componen al aire, 28.966. Por lo tanto, ¿cómo puede una molécula como el Freón−12 (CCl_2F_2) con un peso molecular de 120.9 llegar a la estratosfera?

Construyendo su conocimiento

132. Un recipiente de reacción de 5.00 L contiene hidrógeno a una presión parcial de 0.588 atm y oxígeno gaseoso a una presión parcial de 0.302 atm. ¿Qué elemento es el reactivo limitante en la reacción siguiente?

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$$

133. Suponga que la mezcla gaseosa del ejercicio 132 se enciende y que la reacción genera el rendimiento teórico del producto. ¿Cuál es la presión parcial de cada sustancia presente en la mezcla final?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

134. Una muestra de carbón se quemó en oxígeno puro y se formó dióxido de carbono, CO_2. Luego éste se burbujeo en 3.50 L de NaOH 0.437 *M* y se formó carbonato de sodio, según la reacción siguiente.

$$CO_2 + 2NaOH \longrightarrow Na_2CO_3 + H_2O$$

Siguiendo la reacción, el exceso de NaOH se neutralizó exactamente con 1.71 L de HCl 0.350 *M*. ¿Qué volumen de O_2, medido a 8.6 atm y 20 °C, se consumió en el proceso?

135. Cuando el carbonato de magnesio, $MgCO_3$, se calienta a temperatura elevada, se descompone

$$MgCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + CO_2(g)$$

Una muestra de 20.29 g de carbonato de magnesio impuro se descompuso por completo a 1000 °C en un recipiente de reacción de 2.00 L previamente evacuado. Luego de que la reacción fue completa, la masa del residuo sólido (constituida sólo por óxido de magnesio e impurezas originales) fue de 15.90 g. Considere que ningún otro componente de la muestra produce un gas y que el volumen de cualquier sólido, comparado con el volumen del gas, puede ignorarse. *a*) ¿Cuántos gramos de CO_2 se produjeron? *b*) ¿Cuál es la presión del CO_2 que se formó? *c*) ¿Qué porcentaje de la muestra original era carbonato de magnesio?

136. Una fuente natural del dióxido de carbono atmosférico son las reacciones de precipitación de silicatos en los océanos.

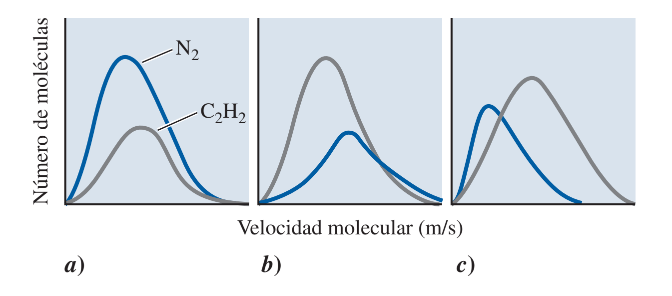
$$Mg^{2+}(ac) + SiO_2(\text{dispersado}) + 2HCO_3^-(ac) \longrightarrow MgSiO_3(s) + 2CO_2(g) + H_2O(\ell)$$

¿Cuántos gramos de silicato de magnesio se precipitan durante la formación de 100 L de dióxido de carbono a 30 °C y 755 torr?

137. En la tabla 12.2 se indica que el aire seco contiene el 20.94% de oxígeno (en volumen). ¿Cuál es la presión parcial del oxígeno a TPE? *Sugerencia*: En muestras gaseosas, la proporción molar es igual a la proporción en volumen.

138. El dióxido de azufre es un contaminante del aire y se sabe que causa problemas a la salud, tos y aun la muerte cuando la concentración es de 1.4 mg/L en el aire. *a*) ¿Cuál es la molaridad del dióxido de azufre si su concentración es de 0.135 mg/L? *b*) ¿Cuál es la fracción molar del dióxido de azufre si la concentración es de 1.4 mg/L? Considere que la densidad del aire seco es de 1.29 g/L.

139. ¿Qué gráfica representa a la distribución de velocidades moleculares de los gases acetileno (C_2H_2) y N_2? Ambos gases ocupan el mismo recipiente.



Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

140. Vaya a **http://www.liv.ac.uk/chemistry/links/refbiog.html** y páginas siguientes si es necesario u otro sitio de internet y busque información sobre las leyes de los gases en relación con Boyle, Charles y Dalton. *a*) ¿Las carreras de Boyle, Charles y Dalton se entrelazaron? ¿Cuál de los trabajos es el más reciente? *b*) ¿Qué deterioro físico también se conoce con el nombre de daltonismo? *c*) ¿Qué relación existe entre el daltonismo y la muerte de John Dalton?

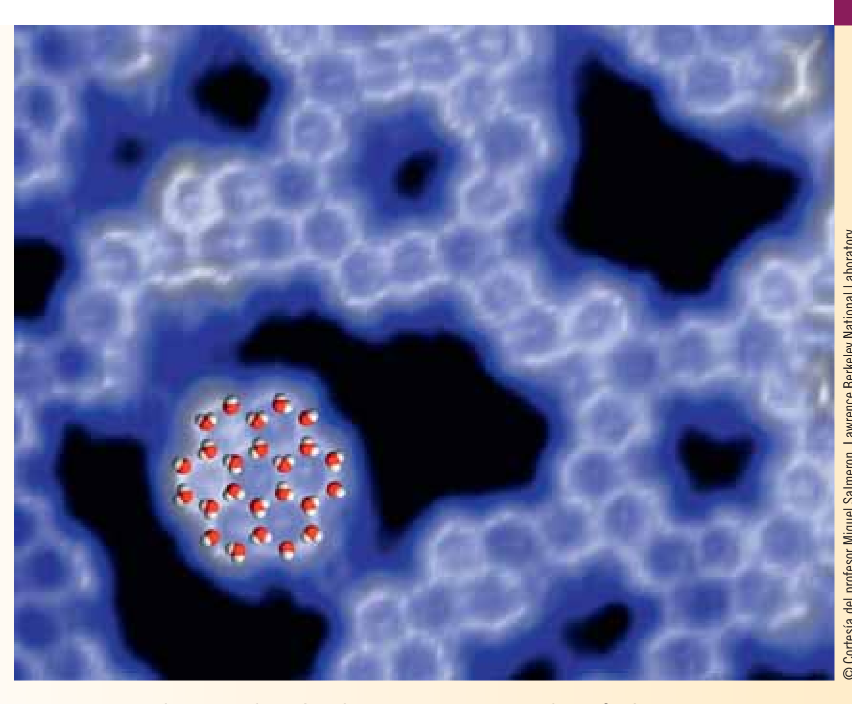
141. Vaya a **http://www.aquaholic.com/gasses/charles.htm** y busque información sobre la ley de Charles. *a*) La relación de que "a volumen constante, la presión dividida entre la temperatura es igual a una constante" no recibió nombre alguno en este libro de Whitten, Davis, Peck y Stanley. En este sitio web, ¿qué nombre se le da a esta relación? ¿Cuál es la equivocación en cuanto a la forma en que está enunciada esta ley en esta página web? *b*) En el cálculo de la presión, ¿por qué se restó 14.7 del valor calculado 3412.8?

142. Vaya a **http://www.liv.ac.uk/chemistry/links/refbiog.html** u otro sitio de la red y busque información sobre la vida de Amedeo Avogadro, Stanislao Cannizzaro y Jean Baptiste Dumas. *a*) ¿Cómo se entrelazaron las carreras de Amedeo Avogadro y Stanislao Cannizzaro? *b*) ¿Cómo se asocia Jean Baptiste Dumas con los primeros estudios sobre gases?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Líquidos y sólidos

13



© Cortesía del profesor Miquel Salmeron, Lawrence Berkeley National Laboratory

La microscopia de fuerza interfacial (una forma de microscopia de efecto túnel) genera una imagen del agua mojando la superficie extendida de un metal como paladio o rutenio. Los cálculos teóricos basados en estas imágenes ofrecen nuevas pistas de cómo el agua moja dichas superficies. El rosetón de agua propuesto sobre la superficie metálica se representa como un modelo compacto.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir las propiedades de los líquidos y los sólidos y sus diferencias con las de los gases
- Entender la descripción cinético-molecular de los líquidos y los sólidos y cómo difiere esta descripción de la de los gases
- Utilizar la terminología de los cambios de fase
- Entender los diversos tipos de atracción intermolecular y cómo se relacionan con propiedades físicas como presión de vapor, viscosidad, punto de fusión y punto de ebullición
- Describir la evaporación, condensación y ebullición en términos moleculares
- Calcular la transferencia de calor en el calentamiento o en el enfriamiento sin cambio de fase
- Calcular la transferencia de calor de los cambios de fase
- Describir la fusión, solidificación, sublimación y deposición en términos moleculares
- Interpretar los diagramas de fase de *P* en función de *T*
- Describir la estructura regular de los sólidos cristalinos
- Describir los diversos tipos de sólidos
- Relacionar las propiedades de los diferentes tipos de sólidos con el enlace o la interacción entre las partículas de estos sólidos
- Visualizar algunas distribuciones sencillas comunes de átomos en sólidos
- Efectuar cálculos en relación con la distribución atómica, densidad, tamaño de celda unitaria y radios atómicos o iónicos de algunas distribuciones cristalinas sencillas
- Describir el enlace en metales
- Explicar por qué algunas sustancias son conductoras, algunas aislantes y otras semiconductoras

Las moléculas de casi todos los gases están tan separadas a temperatura y presión ordinarias que no interactúan entre sí de forma significativa. Las propiedades físicas de los gases se describen razonablemente bien mediante las relaciones sencillas que se vieron en el capítulo 12. En los líquidos y los sólidos, llamados **fases condensadas**, las partículas están muy cercanas entre sí, por lo que interactúan con más fuerza. Aunque las propiedades de los sólidos y los líquidos pueden describirse, no pueden explicarse en forma adecuada mediante relaciones matemáticas sencillas. En la tabla 13.1 y la figura 13.1 se resumen algunas de las características de los gases, los líquidos y los sólidos.

13.1 Descripción cinético-molecular de los líquidos y los sólidos

Las propiedades que aparecen en la tabla 13.1 pueden explicarse de manera cualitativa en términos de la teoría cinético-molecular que se trató en el capítulo 12. En la sección 12.13 se vio que la energía cinética promedio de una colección de moléculas gaseosas disminuye conforme baja la temperatura. A medida que una muestra de gas se enfría y comprime, el rápido movimiento aleatorio de las moléculas gaseosas disminuye. Las moléculas se aproximan entre sí y las atracciones intermoleculares aumentan. Eventualmente, el aumento de estas interacciones intermoleculares supera a la energía cinética disminuida y en este punto tiene lugar la condensación (licuefacción). La temperatura y la presión que se requieren para la condensación varían según el gas, porque diferentes tipos de moléculas tienen diferentes tipos de fuerzas de atracción.

▶ Las atracciones *inter*moleculares son las que existen entre moléculas o iones diferentes; las interacciones *intra*moleculares son aquellas que existen dentro de una sola molécula o ion.

En el estado líquido las fuerzas de atracción entre partículas son lo suficientemente grandes para que ocurran agrupamientos desordenados. Las moléculas están tan cercanas entre sí que una porción muy pequeña del volumen que ocupa un líquido es espacio vacío. Una consecuencia de ello es que resulta muy difícil comprimir un líquido. La energía de movimiento de las partículas de los líquidos es suficiente como para vencer en forma parcial las fuerzas de atracción entre ellas. Pueden deslizarse unas sobre otras y, por esta razón, los líquidos toman la forma de los recipientes que los contienen hasta el límite del volumen de líquido.

▶ La *miscibilidad* de dos líquidos se refiere a su capacidad para mezclarse y formar una solución homogénea.

Los líquidos se difunden en otros líquidos con los cuales son *miscibles*; por ejemplo, cuando una gota de un colorante rojo como el empleado en los alimentos se agrega a un vaso con agua, el agua se vuelve roja en su totalidad una vez que se completa la difusión. A temperatura ordinaria, la velocidad de difusión es lenta comparada con la de los gases. Debido a que la separación promedio entre partículas de líquidos es mucho menor que en los gases, la densidad de los líquidos es mucho mayor que la de los gases (tabla 12.1).

El enfriamiento de un líquido reduce su energía cinética molecular y hace que sus moléculas sean aun más lentas; si la temperatura se reduce lo suficiente a presión ordinaria, las interacciones

Tabla 13.1 Algunas características de los sólidos, los líquidos y los gases

Sólidos	Líquidos	Gases
1. Tienen forma definida (resisten la deformación)	**1.** No tienen forma definida (toman la forma de los recipientes que los contienen)	**1.** No tienen forma definida (ocupan todo el volumen disponible)
2. Son casi incompresibles	**2.** Tienen volumen definido (sólo se comprimen en grado mínimo)	**2.** Son compresibles
3. De ordinario, su densidad es mayor que la de los líquidos	**3.** Tienen densidad elevada	**3.** Su densidad es baja
4. No fluyen	**4.** Tienen fluidez	**4.** Tienen fluidez
5. Sólo se difunden con suma lentitud en sólidos	**5.** Se difunden en otros líquidos	**5.** Se difunden con velocidad
6. La distribución de sus partículas es muy ordenada y están muy cerca unas de otras; de ordinario, sus partículas sólo tienen movimiento vibratorio	**6.** Se componen de cúmulos desordenados de partículas que están muy cerca unas de otras; el movimiento de sus partículas es aleatorio en tres dimensiones	**6.** Se componen de partículas en extremo desordenadas con mucho espacio vacío entre ellas; el movimiento de sus partículas es rápido y aleatorio en tres dimensiones

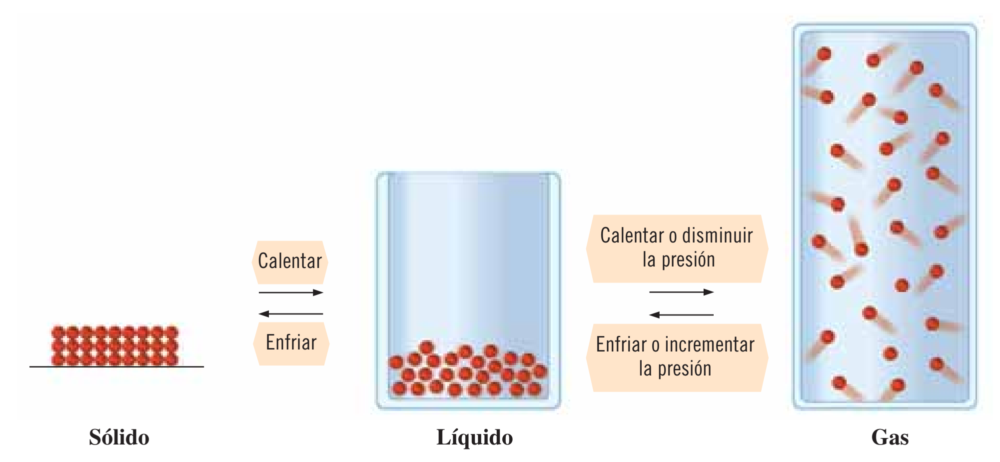


Figura 13.1 Representaciones de la descripción cinético-molecular de las tres fases de la materia.

de atracción superan las energías cinéticas reducidas de las moléculas provocando la *solidificación*. La temperatura que se necesita para que ocurra la *cristalización* a una presión dada depende de la naturaleza de las interacciones de corto alcance entre las partículas y es característica de cada sustancia.

▶ La *solidificación* y la *cristalización* se refieren al proceso en el cual un líquido cambia a sólido. Cristalización es un término más específico, ya que se refiere a la formación de un material sólido muy ordenado.

Casi todos los sólidos tienen una distribución ordenada de sus partículas con un intervalo muy restringido de movimiento. En el estado sólido, las partículas no pueden moverse ni deslizarse unas sobre otras con libertad, de modo que sólo vibran en torno de posiciones fijas; en consecuencia, los sólidos tienen volumen y forma definidos. Debido a la cercanía entre partículas, los sólidos son casi incompresibles y son muy densos en comparación con los gases. Las partículas de los sólidos no se difunden con facilidad en otros sólidos; sin embargo, el análisis de dos bloques de sólidos distintos, como el cobre y el plomo, sometidos a presión durante varios años, mostró que cada bloque tenía algunos átomos del otro elemento, con lo que se demuestra que los sólidos se difunden pero con mucha lentitud (figura 13.2).

13.2 Atracción intermolecular y cambios de fase

Hemos visto (sección 12.15) cómo la presencia de fuerzas de atracción intensas entre moléculas gaseosas puede hacer que el comportamiento del gas se convierta en no ideal cuando las moléculas se acercan lo suficiente a presiones altas. En los líquidos y los sólidos las moléculas están más juntas que en los gases. En consecuencia, las propiedades de los líquidos, como el punto de ebullición, la presión de vapor, la viscosidad y el calor de vaporización, dependen en

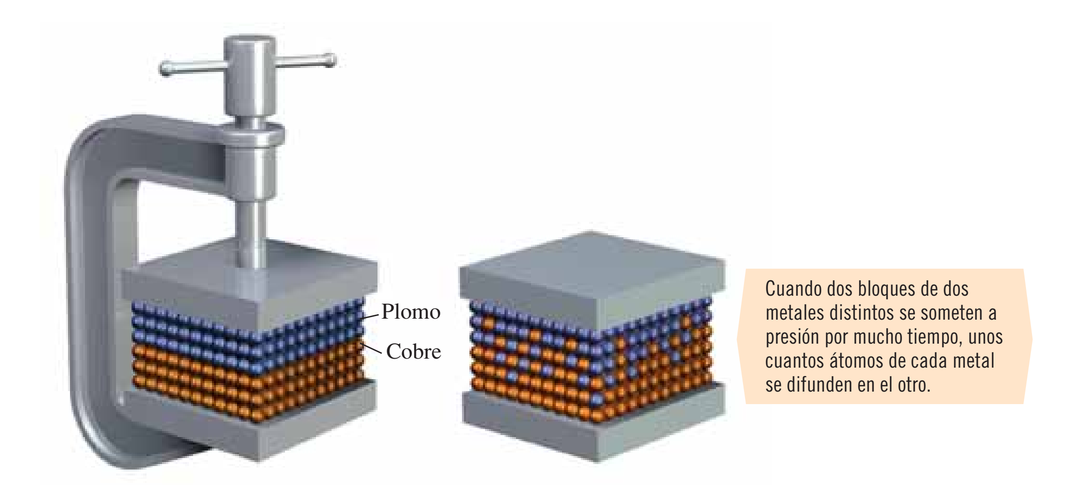


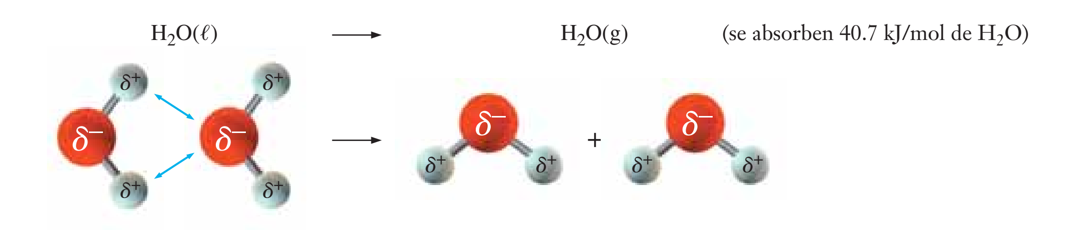
Figura 13.2 Representación de la difusión en sólidos.

forma notable de la intensidad de las fuerzas de atracción intermoleculares. Estas fuerzas también tienen relación directa con las propiedades de los sólidos, como el punto de fusión y el calor de fusión. Antes de iniciar nuestro estudio de las fases condensadas, discutiremos los tipos de fuerzas de atracción que existen entre iones y moléculas.

Las **fuerzas *inter*moleculares** se refieren a las fuerzas *entre* partículas individuales (átomos, moléculas, iones) de una sustancia. Estas fuerzas son muy débiles en comparación con las fuerzas ***intra*moleculares**; esto es, los enlaces iónicos y covalentes *dentro de* los compuestos. Por ejemplo, se requieren 927 kJ de energía para descomponer una mol de vapor de agua en átomos de H y O, lo cual refleja la intensidad de las fuerzas intramoleculares (enlaces covalentes).

$$H{-}\ddot{\underset{..}{O}}{-}H(g) \longrightarrow 2H\cdot(g) + \cdot\ddot{\underset{..}{O}}\cdot(g) \quad \text{(se absorben 927 kJ/mol de } H_2O\text{)}$$

Para convertir una mol de agua líquida en vapor sólo se necesitan 40.7 kJ a 100 °C.



Esto refleja la baja intensidad de las fuerzas de atracción intermoleculares entre moléculas de agua en comparación con los enlaces covalentes dentro de las moléculas de agua. Las fuerzas de atracción entre las moléculas de agua se deben principalmente a los *puentes de hidrógeno*.

Si no fuera por la existencia de las atracciones intermoleculares, las fases condensadas (los líquidos y los sólidos) no existirían. Estas son las fuerzas que mantienen unidas a las partículas de los líquidos y los sólidos muy cercanas entre sí. Como se verá después, los efectos de estas atracciones sobre el punto de fusión de los sólidos son comparables con los efectos de las mismas sobre el punto de ebullición de los líquidos. Los puntos de fusión y de ebullición elevados se asocian con compuestos que tienen una atracciones intermoleculares fuertes. Considere los efectos de los tipos generales de fuerzas que existen entre especies iónicas, covalentes y monoatómicas.

ANALICE

Es importante poder distinguir si una sustancia es iónica, covalente no polar o covalente polar; se sugiere revisar la explicación del enlace en los capítulos 7 y 8.

Interacciones ion-ion

Según la ley de Coulomb, la *fuerza de atracción* entre dos iones de carga opuesta es directamente proporcional a la carga de los iones, q^+ y q^-, e inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre ellos, d.

$$F \propto \frac{q^+q^-}{d^2}$$

Las unidades de energía son fuerza × distancia, $F \times d$, de modo que la *energía de atracción* entre dos iones con carga opuesta es directamente proporcional a las cargas de los iones e inversamente proporcional a la distancia de separación.

$$E \propto \frac{q^+q^-}{d}$$

Los compuestos iónicos como el NaCl, $CaBr_2$ y K_2SO_4 existen en forma de redes extendidas de iones discretos en el estado sólido. Como se verá en la sección 13.16, los iones de carga opuesta de estas redes están muy cercanos entre sí. Como resultado de estas distancias tan pequeñas, d, la energía de atracción en estos sólidos, es considerable. Casi todos los enlaces iónicos son fuertes y, en consecuencia, el punto de fusión de la mayor parte de los compuestos iónicos es relativamente alto (tabla 13.2). A temperatura suficientemente alta, los sólidos iónicos se funden conforme la energía calorífica suministrada supera a la energía potencial asociada con la atracción entre iones de carga opuesta. Los iones de las muestras de líquido resultantes tienen libertad de movimiento, lo cual explica la excelente conductividad eléctrica de los compuestos iónicos fundidos.

Para la mayoría de las sustancias, el líquido es menos denso que el sólido. La fusión de un sólido casi siempre causa una separaciones promedio mayores entre las partículas. Esto significa que la fuerza (y la energía) de atracción entre los iones de un líquido iónico son menores en el estado sólido debido a que la d promedio es mayor en el material fundido. Sin embargo, esta energía de atracción es de magnitud mucho mayor que la energía de atracción entre especies neutras (moléculas o átomos).

El producto q^+q^- aumenta conforme se incrementa la carga de los iones. Las sustancias iónicas que contienen iones con carga múltiple, como los iones Al^{3+}, Mg^{2+}, O^{2-} y S^{2-}, *suelen* tener puntos de fusión y de ebullición más altos que los compuestos que poseen iones con una sola carga, como Na^+, K^+, F^- y C^-. En los iones con carga semejante, la cercanía entre los iones pequeños trae como resultado fuerzas de atracción interiónicas mayores y puntos de fusión más altos (compare los valores de NaF, NaCl y NaBr de la tabla 13.2).

▶ Cuando los iones de carga opuesta están muy juntos, d (el denominador) es pequeño, de modo que F, la fuerza de atracción entre ellos, es grande.

▶ Los enlaces covalentes *dentro de* un ion poliatómico como el NH_4^+ o SO_4^{2-} son muy fuertes, pero las fuerzas que mantienen unida a *toda la sustancia* son iónicas. Por lo tanto, un compuesto que tiene un ion poliatómico es un compuesto iónico (consulte la sección 7.12).

ANALICE

Los sencillos conceptos de tamaño del ion y magnitud de la carga iónica en combinación con la ley de Coulomb pueden ser una guía excelente para entender muchas de las propiedades del estado sólido, que van desde el punto de fusión hasta las tendencias en solubilidad.

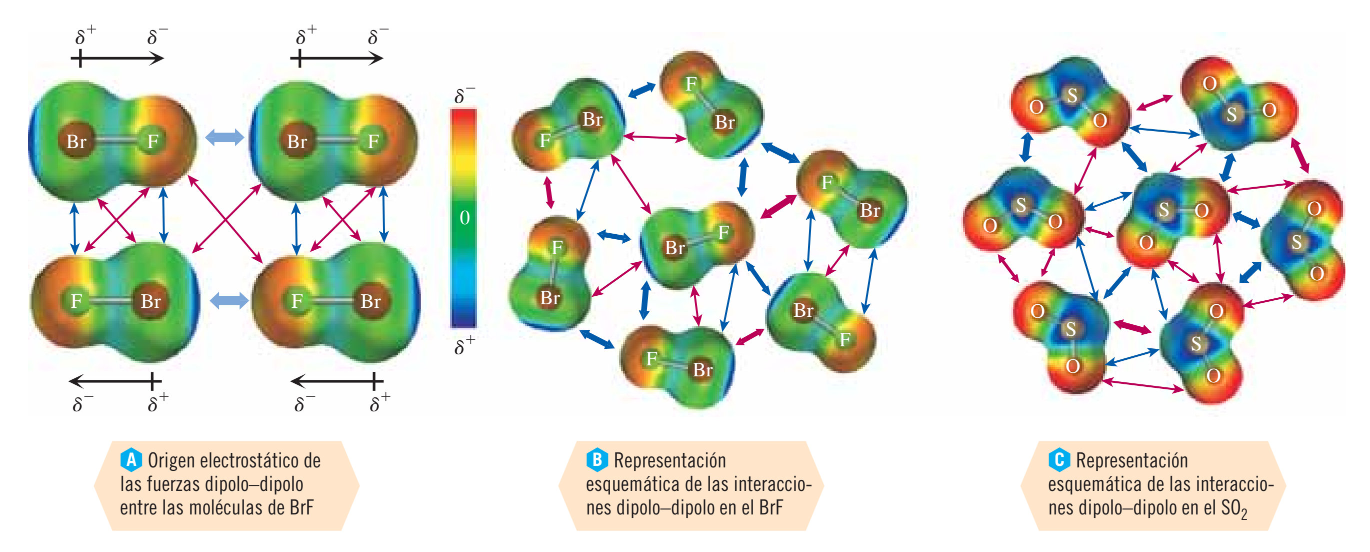
Interacciones dipolo-dipolo

Las interacciones dipolo-dipolo permanentes ocurren entre moléculas covalentes polares debido a la atracción entre los átomos δ^+ de una molécula y los átomos δ^- de otra molécula (consulte la sección 7.11).

Las fuerzas electrostáticas entre dos iones disminuyen por un factor de $1/d^2$ conforme aumenta su separación d. No obstante, la fuerza dipolo-dipolo varía por $1/d^4$. Debido a la alta potencia de d en el denominador, $1/d^4$ disminuye con más velocidad con el incremento de d

Tabla 13.2 Punto de fusión de algunos compuestos iónicos

Compuesto	p. f. (°C)	Compuesto	p. f. (°C)	Compuesto	p. f. (°C)
NaF	993	CaF_2	1423	MgO	2800
NaCl	801	Na_2S	1180	CaO	2580
NaBr	747	K_2S	840	BaO	1923
KCl	770				



A Origen electrostático de las fuerzas dipolo–dipolo entre las moléculas de BrF

B Representación esquemática de las interacciones dipolo–dipolo en el BrF

C Representación esquemática de las interacciones dipolo–dipolo en el SO_2

Figura 13.3 Interacciones dipolo-dipolo entre moléculas polares. Cada molécula polar señala en rojo la región de carga negativa más elevada (δ^-) y en azul la región de carga positiva más elevada (δ^+). Las fuerzas de atracción se muestran con flechas azules y las fuerzas de repulsión se indican con flechas rojas. Las atracciones y repulsiones más fuertes se indican con flechas más gruesas. Las moléculas tienden a ordenarse por sí mismas para que la atracción sea máxima haciendo que las regiones de carga opuesta se acerquen, en tanto que las repulsiones se reducen al mínimo por separación de regiones de carga igual.

que $1/d^2$. En consecuencia, las fuerzas dipolares sólo son efectivas a distancias muy cortas; por otra parte, en las fuerzas dipolares, q^+ y q^- sólo representan "cargas parciales", por lo que estas fuerzas son mucho más débiles que las fuerzas ion-ion. La energía promedio de las interacciones dipolo-dipolo es del orden de 4 kJ por mol de enlaces. Estas interacciones son mucho más débiles que los enlaces iónicos y covalentes, cuyas energías típicas son de alrededor de 400 kJ por mol de enlaces. Entre las sustancias cuyas interacciones dipolo-dipolo permanentes influyen sobre sus propiedades físicas se encuentran el fluoruro de bromo, BrF, y el dióxido de azufre, SO_2. En la figura 13.3 se ilustran las interacciones dipolo-dipolo. Todas las interacciones dipolo-dipolo, incluyendo el puente de hidrógeno (que se trata en la siguiente sección), tienen cierta dirección. Un aumento de temperatura provoca un incremento del movimiento de traslación, rotación y vibración de las moléculas, lo cual genera más orientaciones aleatorias de las moléculas entre sí. En consecuencia, las interacciones dipolo-dipolo pierden importancia cuando aumenta la temperatura. Todos estos factores hacen que los compuestos que sólo tienen interacciones dipolo-dipolo sean más volátiles que los compuestos iónicos.

Puente de hidrógeno

Los **puentes de hidrógeno** son un caso especial de interacciones dipolo-dipolo fuertes. En sentido formal, no son enlaces químicos en realidad.

> El puenteo de hidrógeno fuerte se presenta entre moléculas covalentes polares que contienen H y uno de los tres elementos pequeños, altamente electronegativos: F, O o N.

Al igual que en las interacciones ordinarias dipolo-dipolo, los puentes de hidrógeno resultan de la atracción entre los átomos $\delta+$ de una molécula, en este caso átomos de H, y los átomos $\delta-$ de otra molécula. El pequeño tamaño de los átomos de F, O y N, aunado a su alta electronegatividad, concentra a los electrones de estas moléculas en torno de los átomos $\delta-$, lo que causa que un átomo de H unido a uno de esos elementos muy electronegativos se vuelva bastante positivo. El átomo $\Delta+$ H es atraído hacia el par de electrones no compartido de un átomo de F, O o N diferente al del átomo al que está unido en forma covalente (figura 13.4). La molécula que tiene el átomo $\delta+$ H que forma el puente de hidrógeno suele recibir el nombre de *donador de puente de hidrógeno*; el átomo $\delta-$ al cual es atraído se llama *receptor de puente de hidrógeno*.

Recientemente, estudios cuidadosos sobre absorción de luz y propiedades magnéticas en solución y sobre el ordenamiento de las moléculas en los sólidos llevaron a la conclusión de que el mismo tipo de atracción (aunque más débil) se presenta cuando el H está unido a carbono. En ciertos casos, existen "puentes de hidrógeno" muy débiles C — H ··· O. Observaciones similares sugieren la existencia de puentes de hidrógeno débiles a átomos de cloro del tipo O — H ··· Cl. Sin embargo, la mayoría de los químicos suelen limitar el uso del termino "puente de hidrógeno" a compuestos en los que el H está unido en forma covalente a F, O o N, y así se hará en todo este libro.

Las energías típicas de los puente de hidrógeno están en el rango de los 15 a 20 kJ/mol, lo cual es de cuatro a cinco veces mayor que las energías de las demás interacciones dipolo-dipolo. En consecuencia, los puentes de hidrógeno influyen en forma considerable en las propiedades de las sustancias. Al puente de hidrógeno se deben los altos puntos de fusión y de ebullición poco comunes de compuestos como el agua, el alcohol metílico y el amoniaco en comparación con otros compuestos de masa molecular y geometría molecular similares (figura 13.5). El puente de hidrógeno entre unidades de aminoácidos es de suma importancia en el establecimiento de la estructura tridimensional de las proteínas.

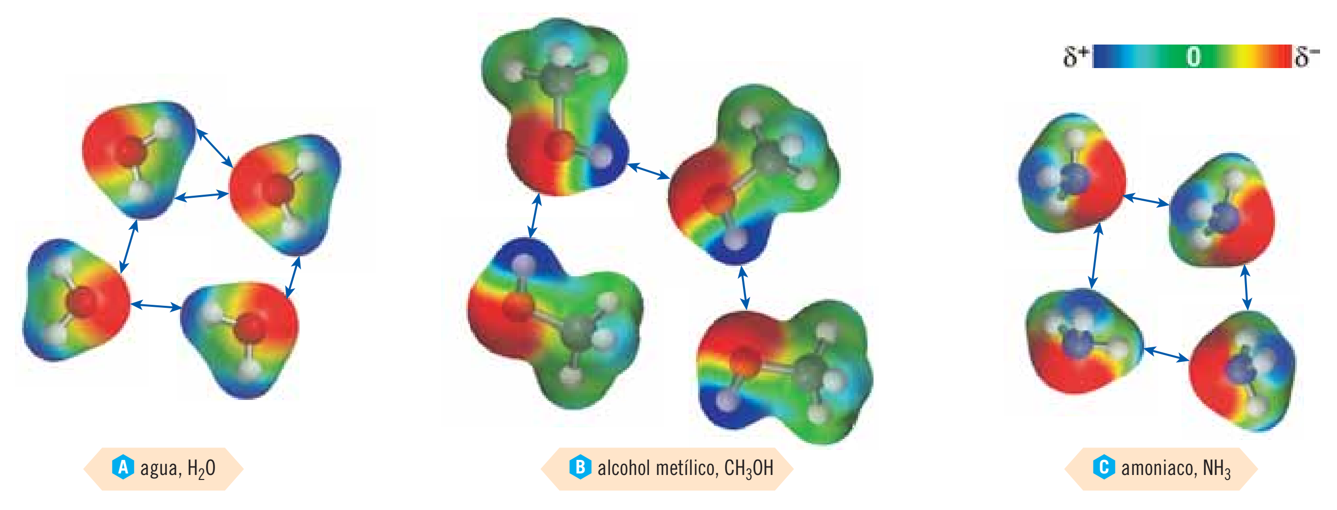


Figura 13.4 Puente de hidrógeno (señalado por las flechas azules) en *a*) agua, H_2O; *b*) alcohol metílico, CH_3OH; y *c*) amoniaco, NH_3. El puente de hidrógeno es un caso especial de una interacción dipolar muy fuerte. El puente de hidrógeno se debe a la atracción electrostática entre el hidrógeno con carga $\delta+$ de una molécula y el átomo de oxígeno o nitrógeno con carga $\delta-$ de otra molécula.

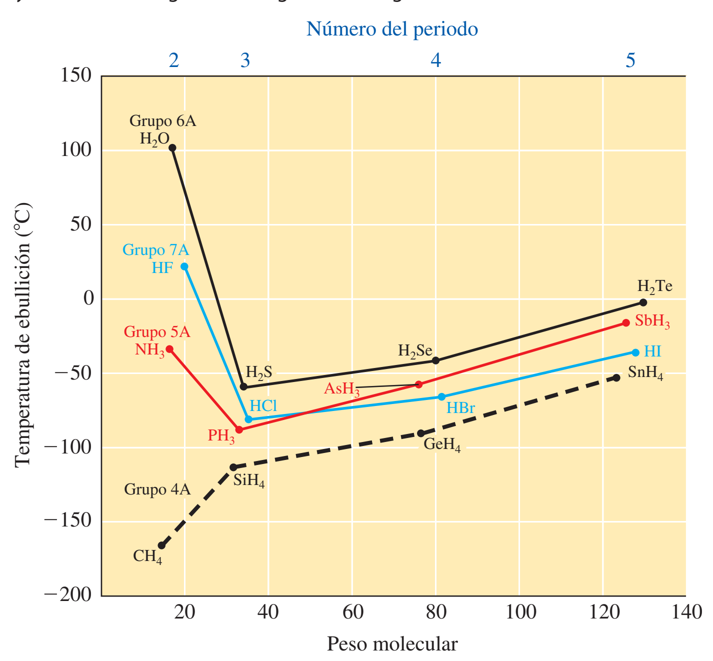


Figura 13.5 Punto de ebullición de algunos hidruros en función de su masa molecular. El punto de ebullición inusualmente alto del NH_3, H_2O y HF en comparación con el de los demás hidruros de los mismos grupos se debe al puenteo de hidrógeno. La diferencia de electronegatividad entre C y H es pequeña y el C no tiene pares no compartidos; por lo tanto, el CH_4 no forma puentes de hidrógeno. El aumento de la masa molecular corresponde al incremento del número de electrones; esto hace hace que las nubes de electrones se deformen con facilidad y causa el aumento de las fuerzas de dispersión, lo cual explica el incremento del punto de ebullición de los miembros que no forman puentes de hidrógeno en cada serie.

Fuerzas de dispersión

▶ Las fuerzas de dispersión también son conocidas como **fuerzas de London** en honor al físico alemán Fritz London (1900-1954), quien en 1930 postuló por primera vez su existencia con base en la teoría cuántica. Otro nombre es **fuerzas de atracción de van der Waals**. Se deben conocer los tres nombres.

Las **fuerzas de dispersión** son fuerzas de atracción débiles que sólo son importantes a una distancia *extremadamente* corta pues varían por un factor de $1/d^7$. Estas fuerzas están presentes entre todo tipo de moléculas en las fases condensadas, pero son débiles para moléculas pequeñas. Las fuerzas de dispersión son el único tipo de fuerzas intermoleculares presentes entre sustancias no polares simétricas como el SO_3, CO_2, O_2, N_2, Br_2, H_2 y especies monoatómicas como los gases nobles. Sin las fuerzas de dispersión, estas moléculas no podrían condensarse para formar líquidos o solidificarse para formar sólidos. La condensación de algunas sustancias sólo tiene lugar a temperaturas muy bajas o presiones altas.

Las **fuerzas de dispersión** resultan de la atracción del núcleo con carga positiva de un átomo por la nube de electrones de otro átomo en las moléculas cercanas. Esto induce dipolos *temporales* en átomos o moléculas vecinos. Conforme las nubes de electrones se hacen más grandes y más difusas, sus propios núcleos (con carga positiva) las atraen con menos fuerza. En consecuencia, átomos o moléculas adyacentes las distorsionan, o *polarizan*, con más facilidad. Las fuerzas de dispersión existen en todas las sustancias y se explican en la figura 13.6.

La polarizabilidad aumenta con el incremento del número de electrones y, por lo tanto, con el aumento de tamaño de las moléculas. En consecuencia, las fuerzas de dispersión son, en general, más fuertes en las moléculas más grandes o con más electrones. En las moléculas muy grandes o muy polarizables el efecto total de las fuerzas de dispersión puede ser aun mayor que las interacciones dipolo-dipolo o los puentes de hidrógenos.

Una analogía física de las fuerzas de dispersión es el funcionamiento del velcro, en el cual cada gancho y rizo pequeños generan una interacción muy débil, pero cuando todo el conjunto se pega puede causar una atracción total muy fuerte.

En la figura 13.5 se muestra que los compuestos covalentes polares que forman puentes de hidrógeno (H_2O, HF, NH_3) hierven a temperatura mucho mayor que los compuestos polares análogos que no los forman (H_2S, HCl, PH_3). Los compuestos no polares simétricos (CH_4, SiH_4) de masa molecular comparable hierven a temperatura más baja. En ausencia de puentes de hidrógeno, el punto de ebullición de sustancias análogas (CH_4, SiH_4, GeH_4, SnH_4) aumenta con bastante regularidad con el incremento del número de electrones y el tamaño molecular (masa molecular). Esto se debe a la efectividad creciente de las fuerzas de dispersión de atracción en las moléculas más grandes y ocurre aun en el caso de algunas moléculas covalentes polares.

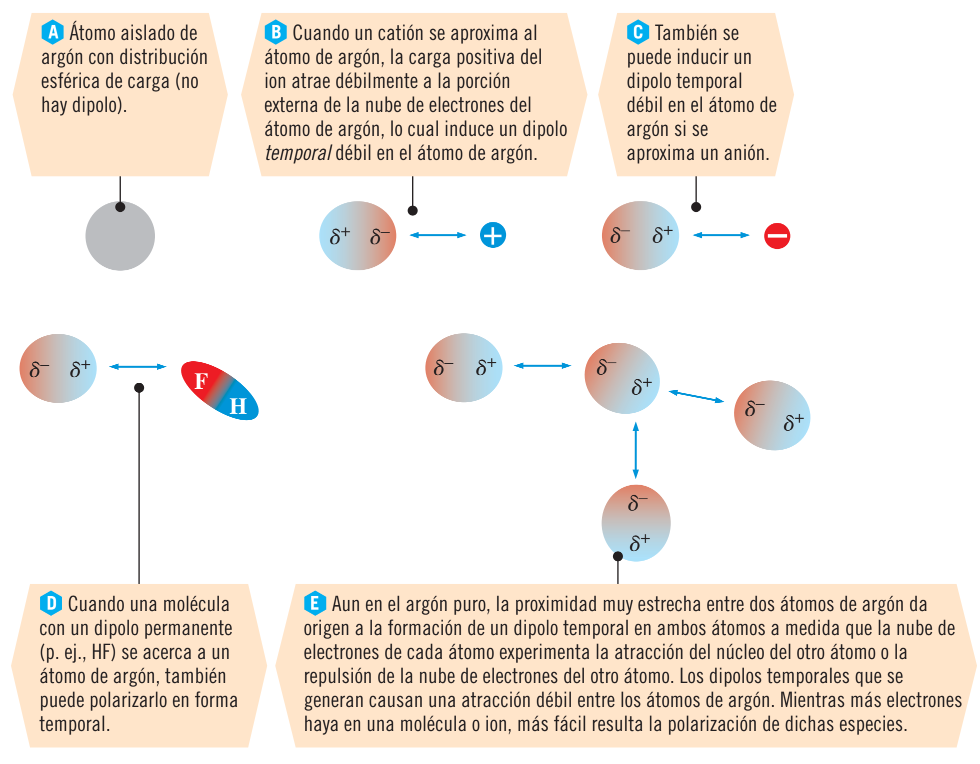


Figura 13.6 Ilustración de la manera en que se puede inducir un dipolo temporal en un átomo.

Mediante el incremento de la efectividad de las fuerzas de dispersión se puede explicar, por ejemplo, el aumento del punto de ebullición en las secuencias HCl < HBr < HI y H_2S < H_2Se < H_2Te, que son moléculas covalentes polares que no forman puentes de hidrógeno. La diferencia de electronegatividad del hidrógeno y los otros no metales *disminuye* en estas secuencias, y el incremento de las fuerzas de dispersión anula a las fuerzas decrecientes dipolo-dipolo permanentes. Por lo tanto, las interacciones *permanentes* dipolo-dipolo afectan muy poco la tendencia de los puntos de ebullición en estos compuestos.

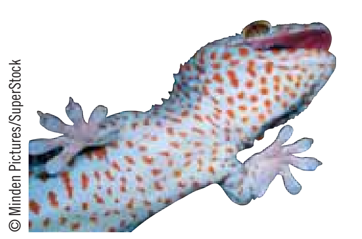
Compare la magnitud de las diveras contribuciones a la energía total de las interacciones en algunas moléculas sencillas. En la tabla 13.3 se muestran los momentos dipolares permanentes y las contribuciones de la energía en cinco moléculas sencillas. En todos los casos, la contribución de las fuerzas de dispersión es sustancial. La energía dipolo-dipolo permanente es la máxima para sustancias que forman puentes de hidrógeno. La variación de la energía total de interacción tiene una relación muy estrecha con el calor molar de vaporización. Como se verá en la sección 13.9, el calor de vaporización es la medida de la cantidad de energía que se necesita para vencer a las fuerzas de atracción que mantienen unidas a las moléculas de un líquido.

Las propiedades de un sólido o de un líquido suelen ser el resultado de muchas fuerzas. Las propiedades de un compuesto iónico se deben fundamentalmente a las fuertes interacciones ion-ion, aunque también pueden estar presentes otras fuerzas. En un compuesto covalente polar con enlaces N — H, O — H o F — H, los puentes de hidrógeno fuertes suelen ser la fuerza más fuerte presente. Si no hay puentes de hidrógeno en un compuesto covalente polar, entonces es probable que las fuerzas de dispersión sean las más importantes. En un compuesto covalente ligeramente polar o no polar, o en un metal monoatómico, las fuerzas de dispersión, aunque débiles son las fuerzas más intensas presentes, por lo que determinan la atracción global entre las moléculas. Para las moléculas grandes incluso las fuerzas de dispersión muy débiles pueden constituir en conjunto una fuerza interactiva considerable.

Tabla 13.3 Contribuciones aproximadas a la energía total de la interacción entre moléculas, en kJ/mol

Molécula	Momento dipolar permanente (D)	Energía dipolo-dipolo permanente	Energía de dispersión	Energía total	Calor molar de vaporización (kJ/mol)
Ar	0	0	8.5	8.5	6.7
CO	0.1	≈ 0	8.7	8.7	8.0
HCl	1.03	3.3*	17.8	21	16.2
NH_3	1.47	13*	16.3	29	27.4
H_2O	1.85	36*	10.9	47	40.7

* Enlace por puente de hidrógeno presente.


© Minden Pictures/SuperStock

La capacidad del geco de Tokay de trepar por las paredes y techos se debe a las fuerzas de dispersión entre los pelos diminutos de sus patas y la superficie.

Ejemplo 13.1 Fuerzas intermoleculares

Identifique los tipos de fuerzas intermoleculares presentes en la muestra de una fase condensada (líquida o sólida) de las siguientes sustancias. En cada caso, dibuje unas cuantas moléculas que representen el tipo principal de fuerza. *a*) agua, H_2O *b*) yodo, I_2 *c*) dióxido de nitrógeno, NO_2.

Estrategia

Toda sustancia exhibe fuerzas de dispersión, las cuales, en general, son más débiles que las demás fuerzas que pueden estar presentes. Para identificar otras fuerzas posibles, debe determinarse si la molécula es polar (lo cual puede conducir a fuerzas dipolo-dipolo) o si puede formar puentes de hidrógeno.

Respuesta

***a*)** El agua, H_2O, es polar, con el H suficientemente positivo y el O suficientemente negativo como para formar puentes de hidrógeno fuertes además de las fuerzas de dispersión que están presentes en toda fase condensada. En este líquido, los enlaces de hidrógeno son las fuerzas intermoleculares más importantes.

Interacciones de atracción de puentes de H

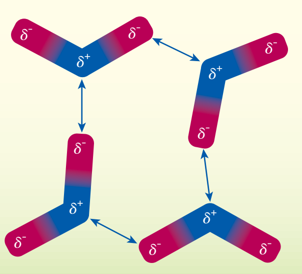
b) El yodo, I_2, es no polar; la estrecha cercanía de dos moléculas de I_2 causa distorsión en la nube de electrones grande de cada molécula, lo cual genera fuerzas de dispersión que dan lugar a una atracción temporal débil. Como la molécula es no polar, no existen otras fuerzas importantes.

δ^+ I—I δ^- ⟷ δ^+ I—I δ^-

c) La fórmula de Lewis del dióxido de nitrógeno, NO_2, se muestra en términos de las siguientes dos fórmulas en resonancia:

Los enlaces N — O de esta molécula son polares, y la teoría RPECV (capítulo 8) lleva a concluir que la molécula es angular. Por lo tanto, es una molécula polar que puede representarse como

La parte positiva de una molécula es atraída a las partes negativas de sus vecinas, de modo que existen interacciones dipolo-dipolo además de las fuerzas de dispersión usuales. La atracción dipolo-dipolo es la más fuerte entre estas moléculas y puede representarse como



Ahora debe resolver el ejercicio 124.

ANALICE

Muchas propiedades de los sólidos y los líquidos dependen de las atracciones intermoleculares. Se debe aprender a utilizar la estructura electrónica de una molécula o ion para predecir el tipo de fuerzas intermoleculares que puede exhibir.

Estado líquido

Se describirán brevemente algunas propiedades del estado líquido, las cuales varían de modo notable entre líquidos diversos dependiendo de la naturaleza e intensidad de las fuerzas de atracción entre las partículas (átomos, moléculas, iones) que componen el líquido.

13.3 Viscosidad

La **viscosidad** es la resistencia de un líquido a fluir. La miel, que fluye muy lentamente a temperatura ambiente, tiene una alta viscosidad, mientras que la gasolina tiene una baja viscosidad. La viscosidad de un líquido puede medirse en un viscosímetro como el de la figura 13.7.

Para que un líquido fluya, las moléculas deben ser capaces de deslizarse unas sobre otras. En general, cuanto más grandes son las fuerzas de atracción intermolecular, tanto más viscoso será el líquido. Las sustancias que poseen gran capacidad para formar puentes de hidrógeno, en especial las que tienen varios sitios formadores de puentes de hidrógeno por molécula, como la glicerina (véase la estructura más adelante), generalmente tienen viscosidads muy altas. El incremento de tamaño y área de superficie de las moléculas generalmente da como resultado un aumento de la viscosidad, debido al incremento de las fuerzas de dispersión. Por ejemplo, el hidrocarburo de cadena corta pentano (un líquido que fluye sin obstáculos a temperatura ambiente) es menos viscoso que el dodecano (un líquido oleoso a temperatura ambiente). Cuanto más grandes sean las moléculas, habrá más atracción entre ellas gracias a las fuerzas de dispersión y, por lo tanto, será más difícil que fluyan.

► El *poise* es la unidad que se usa para expresar la viscosidad. La viscosidad del agua a 25 °C es de 0.89 centipoises.

► El "peso" en el aceite de motor en realidad se refiere a su viscosidad. El aceite SAE 40 ("peso 40") es más viscoso que el aceite SAE 10.

glicerina, $C_3H_5(OH)_3$
viscosidad = 945
centipoises a 25 °C

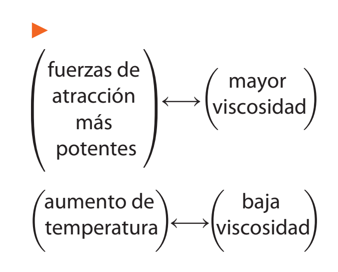
```
   OH OH OH
   |  |  |
H—C—C—C—H
   |  |  |
   H  H  H
```

pentano, C_5H_{12}
viscosidad = 0.215
centipoises a 25 °C

```
  H  H  H  H  H
  |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—H
  |  |  |  |  |
  H  H  H  H  H
```

dodecano, $C_{12}H_{26}$
viscosidad = 1.38
centipoises a 25 °C

```
  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H
  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
H—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—C—H
  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H  H
```

►


A medida que aumenta la temperatura y las moléculas se mueven con más velocidad, su energía cinética tiene más capacidad para vencer las atracciones intermoleculares. En consecuencia, la viscosidad disminuye conforme aumenta la temperatura, mientras no ocurran cambios de composición.

La miel de abeja es un líquido muy viscoso.

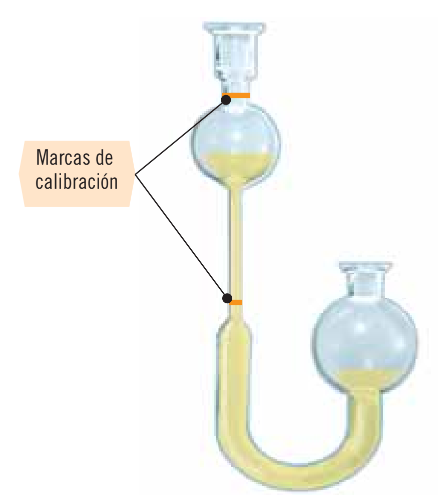


Figura 13.7 El viscosímetro de Ostwald es un dispositivo que se emplea para medir la viscosidad de los líquidos. Se toma el tiempo que tarda en fluir un volumen conocido de líquido por un cuello estrecho de tamaño conocido. Los líquidos de baja viscosidad fluyen con velocidad.

© optimarc/Shutterstock.com

La tensión superficial del agua sostiene a este zancudo de agua. La superficie no polar de las patas también ayuda a repeler el agua.

© YuriyZhuravov/Shutterstock.com

La forma de una burbuja de jabón se debe a la fuerza hacia adentro (tensión superficial) que actúa para reducir el área superficial.

© Charles Steele

Gotas de mercurio sobre una superficie de vidrio. Las más pequeñas son esféricas, en tanto que las más grandes se aplanan debido al efecto de la gravedad. Con esto se demuestra que la tensión superficial influye más en la forma de las gotas pequeñas (las más ligeras).

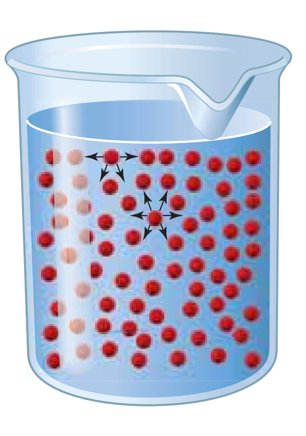


Figura 13.8 Vista a nivel molecular de las fuerzas de atracción que experimentan las moléculas que se forman tanto debajo como en la superficie de un líquido.

13.4 Tensión superficial

Las moléculas que se encuentran debajo de la superficie de un líquido están sujetas a la influencia de las atracciones intermoleculares provenientes de todas direcciones. Las de la superficie sólo están sujetas a la atracción hacia el interior (figura 13.8); esta atracción jala la capa de la superficie hacia el centro. La situación más estable es aquella en la que el área superficial es mínima. Para un volumen dado, una esfera es la que tiene la menor área superficial posible y, por esta razón, las gotas de un líquido tienden a tomar formas esféricas. La **tensión superficial** es una medida de las fuerzas hacia adentro que deben vencerse para extender el área superficial de un líquido.

13.5 Capilaridad

Todas las fuerzas que mantienen unido a un líquido reciben el nombre de **fuerzas de cohesión**. Las fuerzas de atracción entre un líquido y otra superficie son **fuerzas de adhesión**. Las cargas parciales positivas de los átomos de hidrógeno del agua se enlazan fuertemente a las cargas parciales negativas de los átomos de oxígeno en la superficie del vidrio. Como resultado, el agua se *adhiere* al vidrio o se dice que lo *moja*. Conforme el agua asciende por las paredes del tubo de vidrio, aumenta su área favorable de contacto con el vidrio. La superficie del agua, su **menisco**, tiene forma cóncava (figura 13.9). Por otra parte, el mercurio no moja al vidrio porque su fuerza de cohesión es mucho más potente que su atracción al vidrio. Por lo tanto, el menisco es convexo. La **acción capilar** se presenta cuando un extremo de un tubo capilar, de calibre pequeño (diámetro interno), se sumerge en un líquido. Si las fuerzas de adhesion superan las fuerzas de cohesión, el líquido asciende por las paredes del tubo hasta alcanzar un equilibrio entre las fuerzas de adhesión y el peso del líquido. Mientras más pequeño sea el diámetro del capilar, mayor es la altura a la que asciende el líquido. La capilaridad ayuda a la raíz de las plantas a captar agua y nutrientes disueltos del suelo y llevarlos a los tallos. Las raíces, al igual que el vidrio, exhiben potentes fuerzas de adhesión frente al agua. La presión osmótica (sección 14.15) también desempeña un papel fundamental en este proceso.

© Cortesía de Rain-X®/Shell Oil Company

Cuando se recubre un vidrio con un polímero de silicona se reduce la adhesión del agua al vidrio. El lado izquierdo de cada vidrio se trató con Rain-X®, que contiene polímero de silicona. El agua que está sobre el lado que recibió tratamiento forma gotitas que pueden retirarse con facilidad.

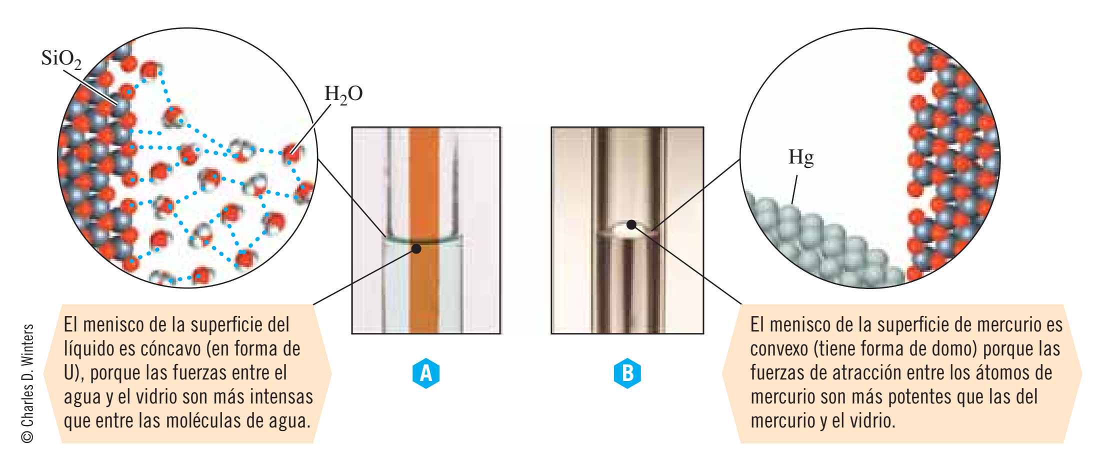
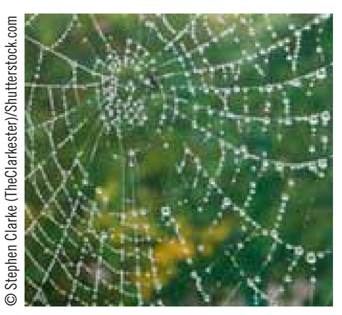


Figura 13.9 El menisco, como se observa en tubos de vidrio con agua (cóncavo) y con mercurio (convexo).

13.6 Evaporación

La **evaporación**, o **vaporización**, es el proceso en el que las moléculas de la superficie de un líquido escapan y pasan a la fase de vapor (figura 13.10). Al igual que en los gases, la energía cinética de las moléculas de un líquido depende de la temperatura. En la figura 13.11 se muestra la distribución de la energía cinética entre las moléculas de un líquido a dos temperaturas distintas; para escapar, las moléculas deben tener al menos una energía cinética mínima. En la figura 13.11 se muestra que a temperatura elevada la mayor parte de las moléculas posee por lo menos esa energía mínima. La velocidad de evaporación aumenta conforme lo hace la temperatura.



El rocío sobre esta telaraña se formó por condensación del vapor de agua del aire.

Sólo las moléculas con alta energía pueden salir de la fase líquida. Debido a esto, la energía cinética molecular promedio de las moléculas que permanecen en estado líquido se reduce y, por lo tanto, disminuye la temperatura del líquido. El líquido está más frío que sus alrededores, de modo que absorbe calor de sus alrededores. El enfriamiento que experimenta su cuerpo por evaporación del sudor es un ejemplo conocido del enfriamiento de los alrededores por evaporación de un líquido. Este fenómeno se conoce con el nombre de “enfriamiento por evaporación”.

Una molécula de vapor puede chocar con la superficie del líquido y quedar atrapada ahí. Este proceso, el inverso de la evaporación, se llama **condensación**. Conforme la evaporación ocurre en un recipiente cerrado, el volumen de líquido disminuye y aumenta el número de moléculas gaseosas sobre su superficie. Debido a que un mayor número de moléculas en fase gaseosa puede chocar con la superficie, la velocidad de condensación aumenta. El sistema que se compone de moléculas de líquido y gas de la misma sustancia eventualmente alcanza un

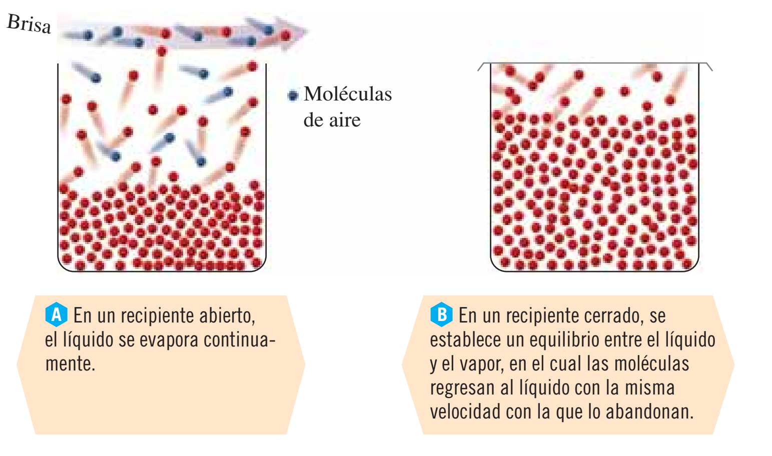


Figura 13.10

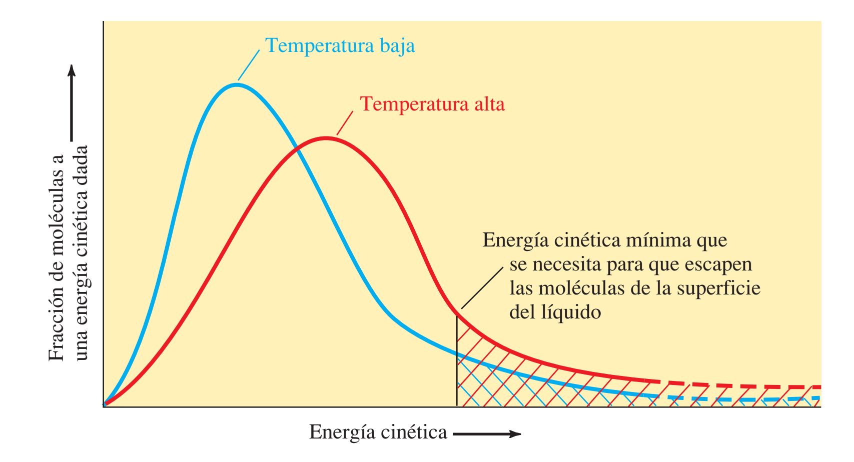


Figura 13.11 Distribución de la energía cinética de las moléculas de un líquido a diferentes temperaturas. En la temperatura más baja, una fracción pequeña de moléculas posee la energía necesaria para escapar del líquido, de modo que la evaporación es más lenta y la presión de vapor al equilibrio es menor (sección 13.7).

► Como analogía, considere un salón de clases del cual salen 30 estudiantes por minuto moviéndose hacia el pasillo cerrado fuera del salón, y al que de manera simultánea entran 30 estudiantes por minuto. El número total de estudiantes dentro del salón se mantiene constante, al igual que el número de estudiantes fuera del mismo.

equilibrio dinámico en el que la velocidad de evaporación es igual a la velocidad de condensación en el recipiente cerrado.

$$\text{líquido} \underset{\text{condensación}}{\overset{\text{evaporación}}{\rightleftharpoons}} \text{vapor (gas)}$$

Las dos velocidades opuestas no son cero, sino que son iguales entre sí, de ahí que a este equilibrio se le dé el nombre de "dinámico" y no "estático". Aunque la evaporación y la condensación ocurren de manera continua, *no hay cambio neto* porque las velocidades a las que ocurren son iguales.

Sin embargo, si el recipiente se dejara expuesto al aire, este equilibrio no se alcanzaría, las moléculas se difundirían hacia el exterior y una corriente ligera de aire también retiraría algunas moléculas gaseosas de la superficie del líquido. Esto permitiría que ocurriera una mayor evaporación para reemplazar a las moléculas de vapor que se pierden. En consecuencia, un líquido llega a evaporarse en su totalidad si se deja descubierto. Esta situación ilustra el **principio de LeChatelier**:

► Este es uno de los principios rectores que nos permiten comprender el equilibrio químico, el cual se explicará con más detalle en el capítulo 17.

> Un sistema en equilibrio o que cambia hacia el equilibrio responde en la forma que tiende a aliviar o "deshacer" todo estrés al que se le someta.

En este ejemplo, la alteración es la remoción de moléculas de la fase de vapor y la respuesta es la continua evaporación del líquido.

13.7 Presión de vapor

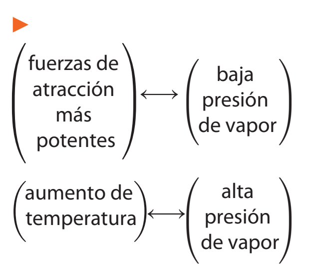
Las moléculas de vapor no pueden escapar cuando la vaporización de un líquido ocurre en un recipiente cerrado. Mientras más moléculas salgan del líquido, más moléculas gaseosas chocarán contra las paredes del recipiente, entre ellas y contra la superficie del líquido, de modo que habrá más condensación. Esta condensación es la responsable de la formación de gotitas de líquido que se adhieren a las paredes del recipiente sobre la superficie del líquido y el establecimiento eventual del equilibrio entre el líquido y su vapor (véase la figura 13.10b y c).

► Observe la terminología: La presión de vapor se mide cómo *presión de gas* en equilibrio con un líquido, pero se llama vapor de presión *del líquido*.

> La presión parcial de las moléculas de vapor sobre la superficie de un líquido en equilibrio a una temperatura dada es la **presión de vapor (pv)** del líquido a esa temperatura. Debido a que la velocidad de evaporación aumenta conforme lo hace la temperatura, la presión de vapor de los líquidos *siempre* aumenta a medida que la temperatura aumenta.

La presión de vapor puede medirse con manómetros (figura 13.12). Los líquidos que se evaporan con facilidad reciben el nombre de líquidos **volátiles**, y su presión de vapor es relativamente alta. El líquido más volátil de la tabla 13.4 es el éter dietílico, en tanto que el agua es el menos volátil.

Fuerzas de cohesión más fuertes tienden a mantener a las moléculas en estado líquido. Las moléculas de metanol se unen con fuerza mediante puentes de hidrógeno, en tanto que las moléculas de éter dietílico no lo hacen y, por lo tanto, la presión de vapor del metanol es menor que la del éter dietílico. Los puentes de hidrógeno más fuertes presentes en el agua explican su presión de vapor inusualmente baja (véase la tabla 13.4) y su punto de ebullición extraordinariamente alto. Las fuerzas de dispersión generalmente incrementan a medida que incrementa el tamaño molecular, por lo que las sustancias compuestas de moleculas más grandes tienen menores presiones de vapor.



El orden de la presión de vapor de algunos de los líquidos de la tabla 13.4 y la figura 13.13 puede entenderse si se considera la fuerza de sus atracciones intermoleculares. La presión de vapor del agua es la más baja (fuerzas de cohesión más potentes) debido a que cada molécula posee dos átomos de hidrógeno que actúan como donadores de puentes de hidrógeno y cada molécula puede aceptar puentes de hidrógeno de otras dos moléculas. Los alcoholes de baja masa molecular, como el etanol, cada uno tienen únicamente un donador potencial de puentes de hidrogeno, por lo que sus fuerzas cohesivas promedio son más débiles que las del agua y sus presiones de

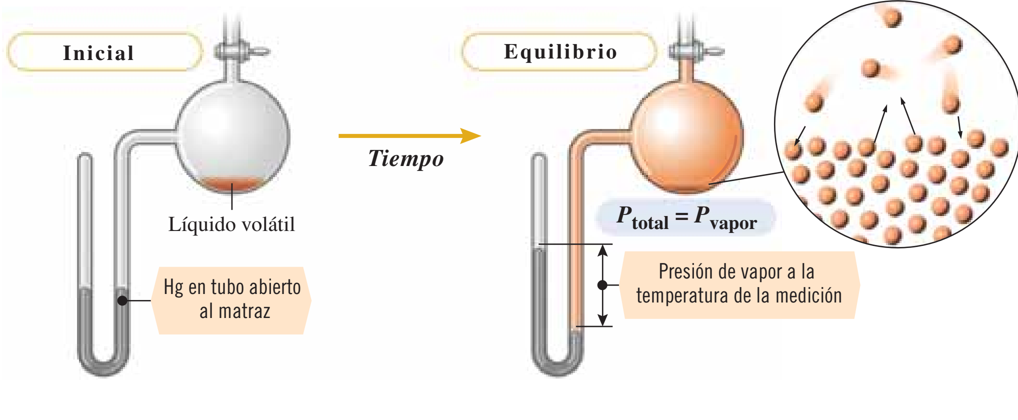
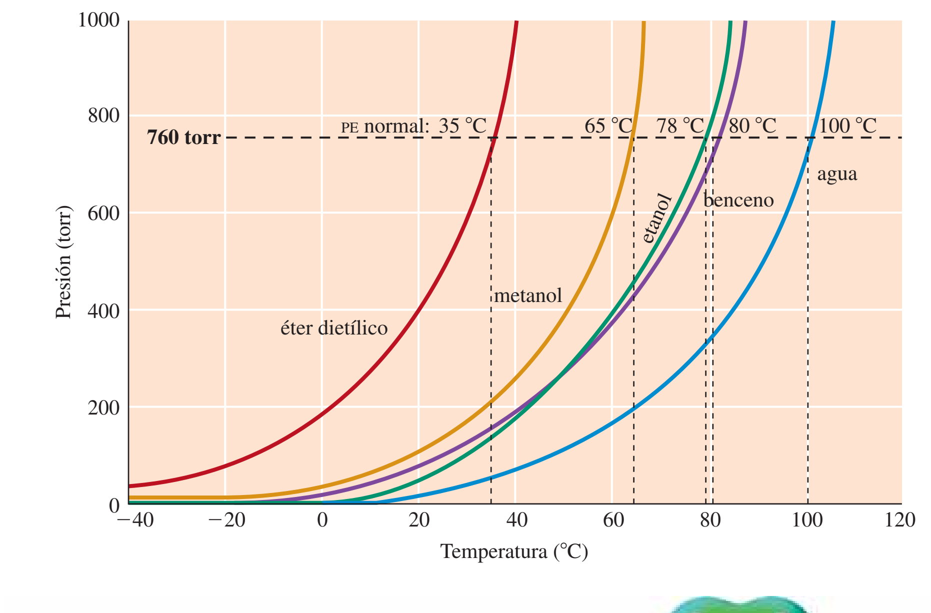


Figura 13.12 Representación de la medición de la presión de vapor de un líquido a una temperatura dada. El recipiente se evacua antes de agregar el líquido. En el instante en que el líquido se introduce en el recipiente, no hay moléculas en fase gaseosa, de modo que la presión es cero. Entonces, parte del líquido se evapora hasta que se establece el equilibrio. La diferencia de altura de la columna de mercurio es la presión de vapor del líquido a esa temperatura.



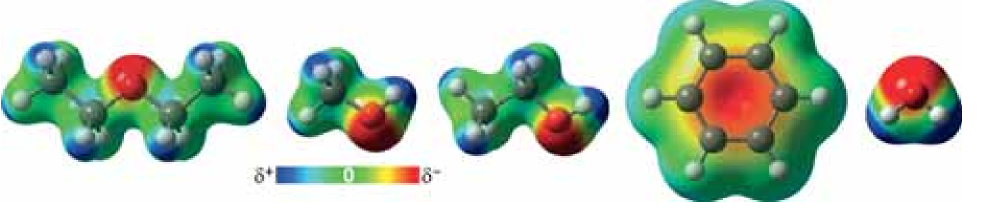


Figura 13.13 Gráficas de la presión de vapor de algunos líquidos de la tabla 13.4. Advierta que el aumento de presión de vapor *no* es lineal respecto de la temperatura. Cada sustancia existe como líquido a las temperaturas y presiones a la izquierda de su curva y en forma de gas en las condiciones a la derecha de su curva. El punto de ebullición *normal* de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor es igual a una atmosfera. La superficie de potencial de carga electrostática para cada molécula también se muestra. Esto demuestra la importancia del papel de la polaridad en la reducción de la presión de vapor y el incremento de los puntos de ebullición. Advierta la presencia de cargas parciales positivas en los átomos de hidrógeno que se unen a los átomos de oxígeno cargados electronegativamente. Estos pueden participar formando puentes hidrógeno con los átomos de oxígeno de otras moléculas que poseen una acumulación de carga parcial negativa.

▶ Mientras algo de líquido permanezca en contacto con el vapor, la presión no dependerá del volumen o el área superficial del líquido.

Tabla 13.4 Presión de vapor (en torr) de algunos líquidos

	MW	0 °C	25 °C	50 °C	75 °C	100 °C	125 °C
éter dietílico	74 g/mol	185	470	1325	2680	4859	
metanol	32 g/mol	29.7	122	404	1126		
etanol	46 g/mol	13	63	258	680		
benceno	78 g/mol	27.1	94.4	271	644	1360	
agua	18 g/mol	4.6	23.8	92.5	300	760	1741

vapor son más altas. En el benceno y éter dietílico, todos los átomos de hidrógeno están unidos a átomos de carbono, de manera que la formación de puentes de hidrógeno no es posible. Los electrones pueden moverse con facilidad en los orbitales enlazantes π deslocalizados del benceno; sin embargo, el benceno es muy polarizable y exhibe fuerzas de dispersión significativas. Además, los átomos de hidrógeno del benceno están cargados más positivamente que la mayoría de los hidrógenos unidos a carbono. Los átomos de H del benceno son atraídos hacia las regiones ricas en electrones de enlaces π de las moléculas vecinas. La acumulación de estas fuerzas da al benceno fuerzas de cohesión bastante fuertes y, por lo tanto, una presión de vapor más baja que la que podría esperarse de un hidrocarburo. La molécula de éter dietílico es muy poco polar, lo cual conduce a fuerzas dipolo-dipolo débiles y una presión de vapor elevada.

En términos generales, la presión de vapor y el punto de ebullición de moléculas no polares están relacionados con su masa molecular y el tamaño de la molécula. Los átomos más pesados poseen más electrones y, por lo tanto, son más polarizables, dando lugar a mayores fuerzas de dispersión atractivas entre ellas. Las moléculas más grandes con mayor área superficial también poseen elevadas fuerzas de dispersión atractivas y elevados puntos de ebullición. Observe que H_2O posee el mayor punto de ebullición incluso cuando es la molécula más ligera y pequeña de la tabla 13.4 y la figura 13.13. Esto se debe a las fuertes atracciones electrostáticas entre moléculas polares y la presencia de puentes de hidrógeno.

▶ Conforme el agua se calienta, pueden aparecer pequeñas burbujas en el contenedor del líquido antes de que comience a hervir. Esto no es ebullición, sino formación de burbujas de gases disueltos como CO_2 y O_2 cuya solubilidad en agua disminuye con el incremento de temperatura.

13.8 Puntos de ebullición y destilación

Cuando se suministra energía calorífica a un líquido, se produce un incremento de la energía cinética de sus moléculas y aumenta la temperatura del líquido. El calentamiento de un líquido siempre hace que aumente su presión de vapor. Cuando un líquido se calienta a una temperatura suficientemente alta, a una presión dada (por lo común la atmosférica), comienzan a formarse burbujas de vapor en el seno del líquido. Si la presión de vapor del interior de las burbujas es menor que la presión aplicada sobre la superficie del líquido, las burbujas se rompen tan pronto como se forman. Si la temperatura aumenta lo suficiente, la presión de vapor es lo suficientemente alta para que las burbujas persistan, suban a la superficie y se rompan arrojando el vapor al aire. Este proceso recibe el nombre de *ebullición* y es diferente de la evaporación. El **punto de ebullición** de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor iguala a la presión externa; el **punto de ebullición normal** de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor es exactamente igual a una atmosfera (760 torr). La presión de vapor del agua es de 760 torr a 100 °C, su punto de ebullición normal. Si se sigue suministrando energía calorífica a un líquido *en su punto de ebullición*, la temperatura se mantiene constante, debido a que la energía se consume para vencer las fuerzas de cohesión del líquido para formar vapor.

Si la presión es menor que 760 torr, por decir en una montaña, el agua hierve a menos de 100 °C. Las reacciones químicas que tienen lugar en la cocción de los alimentos ocurren con más lentitud a menor temperatura, por lo que lleva más tiempo cocinar alimentos a gran altitud que al nivel del mar. Los alimentos se cuecen más rápido en una olla a presión porque el agua hierve a temperaturas mayores bajo presiones más altas. La mayor temperatura de ebullición del agua hace que aumente la velocidad de cocción.

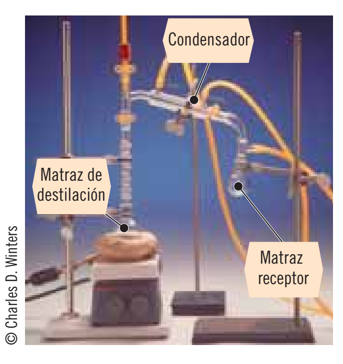


Figura 13.14 Aparato de destilación de laboratorio. Durante la destilación de un líquido impuro, las sustancias no volátiles permanecen en el matraz de destilación. El líquido se vaporiza y se condensa antes de colectarse en el matraz receptor.

La presión de vapor de cualquier líquido *sólo* depende de la temperatura del líquido. El punto de ebullición de cualquier líquido *sólo* depende de la presión externa.

Distintos líquidos tienen fuerzas de cohesión diferentes, de modo que tienen presiones de vapor diferentes y hierven a temperaturas distintas. Los componentes de una mezcla de líquidos pueden separarse por **destilación** si sus puntos de ebullición son suficientemente distintos. En este proceso, la mezcla se calienta con lentitud hasta que la temperatura llegua al punto al que hierve el líquido más volátil. Si este componente es líquido en condiciones ordinarias, se condensa de nuevo en una columna refrigerante enfriada con agua (figura 13.14) y se colecta como destilado. Una vez que se ha suministrado calor suficiente para vaporizar la mayor parte del líquido más volátil, la temperatura se eleva de nuevo con lentitud hasta alcanzar el punto de ebullición de la sustancia siguiente y el proceso continúa. Las sustancias no volátiles disueltas en el líquido no hierven, sino que permanecen en el matraz de destilación. El agua impura puede purificarse y separarse de sus sales disueltas por destilación. Los compuestos con puntos de ebullición semejantes, en especial aquellos que interactúan bastante entre sí, no se separan con eficacia por destilación simple y requieren una modificación que recibe el nombre de destilación fraccionada (sección 14.10).

13.9 Transferencia de calor en líquidos

Para que un líquido aumente su temperatura se le debe suministrar calor (sección 1.14). El **calor específico** (J/g · °C) o la **capacidad calorífica molar** (J/mol · °C) de un líquido es la cantidad de calor que debe suministrarse a la masa establecida de líquido para elevar un grado Celsius su temperatura. Si se suministra calor a un líquido a presión constante, la temperatura aumenta hasta alcanzar su punto de ebullición. Así, la temperatura se mantiene constante hasta que se haya suministrado calor suficiente para evaporar todo el líquido. El **calor** (o **entalpía**) **molar de vaporización** (ΔH_{vap}) de un líquido es la cantidad de calor que debe suministrarse a una mol de líquido en su punto de ebullición para convertirlo en vapor sin cambio de temperatura. El calor de vaporización también puede expresarse en energía por gramo; por ejemplo, el calor de vaporización del agua en su punto de ebullición es de 40.7 kJ/mol, o 2.26×10^3 J/g.

▶ El calor específico y la capacidad calorífica de una sustancia cambian un poco con su temperatura. Esta variación es mínima en casi todas las sustancias y puede ignorarse.

$$\frac{?\ \text{J}}{\text{g}} = \frac{40.7\ \text{kJ}}{\text{mol}} \times \frac{1000\ \text{J}}{\text{kJ}} \times \frac{1\ \text{mol}}{18.0\ \text{g}} = 2.26 \times 10^3\ \text{J/g}$$

▶ El calor molar de vaporización (llamado también *entalpías* de vaporización) a menudo se expresan en kilojoules, más que en joules. Estas unidades del calor de vaporización *no* incluyen a la temperatura, porque la ebullición sucede *sin cambio en la temperatura.*

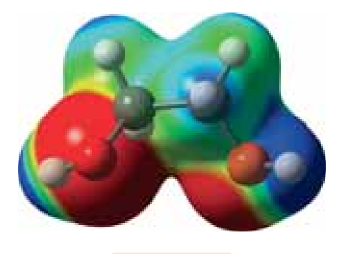
Al igual que muchas otras propiedades de los líquidos, el calor de vaporización refleja la fuerza de las interacciones intermoleculares. En general, el calor de vaporización aumenta conforme se incrementan las fuerzas intermoleculares y la presión de vapor disminuye. En la tabla 13.5 se ilustra esto. El elevado calor de vaporización del agua, del etilenglicol y del alcohol etílico se debe fundamentalmente a las fuertes interacciones por puentes de hidrógeno en estos líquidos (consulte la sección 13.2). El muy alto valor para el agua la hace muy eficaz como refrigerante y, en forma de vapor, como fuente de calor.

Los líquidos se evaporan aun por debajo de su punto de ebullición. El agua del sudor es un refrigerante efectivo del cuerpo humano. Por cada gramo de agua que se evapora se absorben 2.41 kJ de calor del cuerpo. Se siente aún más frío cuando sopla una brisa porque el sudor se evapora más rápido, de modo que se elimina calor con más velocidad.

▶ El calor de vaporización del agua es mayor a 37 °C (la temperatura estándar del cuerpo humano) que a 100 °C (2.41 kJ/g en comparación con 2.26 kJ/g).

Tabla 13.5 Calor de vaporización, punto de ebullición y presión de vapor de algunos líquidos comunes

Líquido	PM (g/mol)	Presión de vapor (torr a 20 °C)	Punto de ebullición a 1 atm (°C)	Calor de vaporización en el punto de ebullición	
				J/g	*kJ/mol*
éter dietílico, $CH_3CH_2OCH_2CH_3$	74	442.	34.6	351	26.0
tetracloruro de carbono, CCl_4	153	85.6	76.8	213	32.8
etanol, CH_3CH_2OH	46	43.9	78.3	855	39.3
benceno, C_6H_6	78	74.6	80.1	395	30.8
agua, H_2O	18	17.5	100.	2260	40.7
etilenglicol, $HOCH_2CH_2OH$	62	0.1	197.3	984	58.9



etilén glicol
$HOCH_2CH_2OH$

La condensación es el proceso inverso a la evaporación. La cantidad de calor que debe eliminarse de un vapor para condensarlo (sin cambio de temperatura) se conoce con el nombre de **calor de condensación**.

$$\text{líquido} + \text{calor} \underset{\text{condensación}}{\overset{\text{evaporación}}{\rightleftharpoons}} \text{vapor}$$

El calor de condensación de un líquido es de igual magnitud que el calor de evaporación. Se desprende durante la condensación del vapor.

Ya que deben absorberse 2.26 kJ para vaporizar un gramo de agua a 100 °C, debe liberarse la misma cantidad de calor hacia el medio cuando se condensa un gramo de vapor a 100 °C para formar agua líquida a 100 °C. En los radiadores calentados con vapor de agua, éste se condensa y libera 2.26 kJ de calor por gramo cuando sus moléculas chocan contra las paredes del radiador refrigerante y se condensan ahí. Las paredes metálicas son buenas conductoras del calor. Transfieren el calor al aire que está en contacto con las paredes externas del radiador. El calor de condensación y de vaporización de los líquidos que no forman puentes de hidrógeno, como el benceno, son de menor magnitud que los de los líquidos que sí los forman (consulte la tabla 13.5); por lo tanto, son mucho menos eficaces como agentes de calentamiento o de refrigeración.

▶ Debido a la gran cantidad de calor que se desprende cuando el vapor de agua se condensa, las quemaduras con vapor a 100 °C son más severas que las que causa el agua líquida a 100 °C.

Ejemplo 13.2 Calor de vaporización

Calcule la cantidad de calor, en joules, que se necesita para convertir 180 gramos de agua a 10.0 °C en vapor a 105.0 °C.

Estrategia

La cantidad total de calor que se necesita es la suma del calor para 1) calentar el líquido de 10.0 °C a 100.0 °C, 2) convertir agua líquida en vapor a 100.0 °C y 3) calentar el vapor de 100.0 °C a vapor a 105.0 °C.

180 g de $H_2O(\ell)$ a 100.0 °C $\xrightarrow[\text{(cambio de temperatura)}]{\text{Paso 1: calentamiento del líquido}}$ 180 g de $H_2O(\ell)$ a 100.0 °C $\xrightarrow[\text{(cambio de fase)}]{\text{Paso 2: ebullición del líquido}}$

180 g de $H_2O(g)$ a 100.0 °C $\xrightarrow[\text{(cambio de temperatura)}]{\text{Paso 3: calentamiento del vapor}}$ 180 g de $H_2O(g)$ a 105.0 °C

Los pasos 1 y 3 comprenden el calor específico del agua y del vapor, 4.18 J/g · °C y 2.03 J/g · °C, respectivamente (apéndice E), en tanto que el paso 2 implica el calor de vaporización del agua (2.26×10^3 J/g).

▶ Los pasos 1 y 3 de este ejemplo implican calentamiento pero *no* cambio de fase. Estos cálculos se presentan en la sección 1.13.

Respuesta

$$\textbf{1.}\ \underline{?}\ \text{J} = 180\ \text{g} \times \frac{4.18\ \text{J}}{\text{g} \cdot {}^\circ\text{C}} \times (100.0\ {}^\circ\text{C} - 10.0\ {}^\circ\text{C}) = 6.77 \times 10^4\ \text{J} = 0.677 \times 10^5\ \text{J}$$

$$\textbf{2.}\ \underline{?}\ \text{J} = 180\ \text{g} \times \frac{2.26 \times 10^3\ \text{J}}{\text{g}} = 4.07 \times 10^5\ \text{J}$$

$$\textbf{3.}\ \underline{?}\ \text{J} = 180\ \text{g} \times \frac{2.03\ \text{J}}{\text{g} \cdot {}^\circ\text{C}} \times (105.0\ {}^\circ\text{C} - 100.0\ {}^\circ\text{C}) = 1.8 \times 10^3\ \text{J} = 0.018 \times 10^5\ \text{J}$$

$$\text{Cantidad total de calor absorbido} = 4.76 \times 10^5\ \text{J}$$

▶ Paso 1: Sólo cambio de temperatura

▶ Paso 2: Sólo cambio de fase

▶ Paso 3: Sólo cambio de temperatura

Ahora debe resolver los ejercicios 50 y 51.

A NALICE

Hay mucho más calor asociado con el cambio de fase que con el calentamiento de un líquido o vapor.

La destilación no es una forma económica de purificar grandes cantidades de agua para el abasto público. El elevado calor de vaporización del agua hace que este proceso sea demasiado costoso para vaporizar grandes volúmenes de agua.

Sugerencia para resolver problemas ¿Cambio de temperatura o cambio de fase?

Un problema como el del ejemplo 13.2 puede separarse en pasos de manera tal que cada uno comprenda *ya sea* un cambio de fase *o* un cambio de temperatura, pero no ambos. En un cálculo de cambio de temperatura se usa el calor específico de la sustancia (pasos 1 y 3 del ejemplo 13.2). Recuerde que cada fase distinta tiene su propio calor específico. Observe también que debido a que se está utilizando ΔT (cambio en la temperatura) no es necesario convertir de °C a kelvin. *Un* cambio de fase siempre tiene lugar *sin cambio* de temperatura, de modo que en el cálculo no interviene la temperatura (paso 2 del ejemplo 13.2).

Ejemplo 13.3 Calor de vaporización

Compare la cantidad de "enfriamiento" que experimenta un individuo que bebe 400 mL de agua helada (0.0 °C) con la cantidad de "enfriamiento" que experimenta un individuo que "suda" 400 mL de agua. Considere que el sudor es esencialmente agua pura y que toda se evapora. La densidad del agua es casi de 1.00 g/mL tanto a 0.0 °C como a 37.0 °C, la temperatura promedio del cuerpo. El calor de vaporización del agua es de 2.41 kJ/g a 37.0 °C.

Estrategia

En el caso del individuo que bebe agua helada, el cuerpo se enfría por la cantidad de calor que necesita para elevar la temperatura de 400 mL (400 · g) de agua de 0.0 °C a 37.0 °C. La cantidad de calor que se pierde por transpiración es igual a la cantidad de calor que se necesita para vaporizar 400 g de agua a 37.0 °C.

Respuesta

Para elevar la temperatura de 400 g de agua de 0.0 °C a 37.0 °C se necesitan

$$\underline{?} = (400\ \text{g})(4.18\ \text{J/g}\cdot{}^\circ\text{C})(37.0\ {}^\circ\text{C}) = 6.19 \times 10^4\ \text{J}, \ \text{o} \ \boxed{61.9\ \text{kJ}}$$

En la evaporación de 400 mL de agua a 37 °C (es decir, al sudar) se necesitan

$$\underline{?} = (400\ \text{g})(2.41 \times 10^3\ \text{J/g}) = 9.64 \times 10^5\ \text{J}, \ \text{o} \ \boxed{964\ \text{kJ}}$$

Por lo tanto, se advierte que "sudar" 400 mL de agua consume 964 kJ de calor del cuerpo, en tanto que beber 400 mL de agua helada sólo consume 61.9 kJ. En otras palabras, en la transpiración se consume (964/61.9) o 15.6 veces más calor que al beber agua helada.

Ahora debe resolver el ejercicio 55.

© lightpoet/Shutterstock.com

Como se muestra en el ejemplo 13.3, la transpiración es más efectiva para enfriar el cuerpo que consumir líquidos fríos. Por razones de salud, es importante restituir el agua que se pierde por transpiración.

ALGO MÁS

Ecuación de Clausius-Clapeyron

Ya hemos visto (figura 13.13) que la presión de vapor aumenta con el incremento de temperatura; ahora se estudiará la expresión cuantitativa de esta relación.

Cuando la temperatura de un líquido cambia de T_1 a T_2, la presión de vapor del líquido cambia de P_1 a P_2. Estos cambios se relacionan con el calor molar de vaporización del líquido, ΔH_{vap}, mediante la **ecuación de Clausius-Clapeyron**.

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Aunque ΔH_{vap} varía un poco con la temperatura, suele ser apropiado usar el valor tabulado del punto de ebullición normal del líquido (apéndice E) a menos que se disponga de datos más precisos. Las unidades de R deben ser coherentes con las de ΔH_{vap}.

▶ La ecuación de Clausius-Clapeyron se emplea en tres tipos de cálculos: 1) para predecir la presión de vapor de un líquido a una temperatura especificada, como en el ejemplo 13.4; 2) para determinar la temperatura a la cual un líquido tiene una presión de vapor especificada, y 3) para calcular ΔH_{vap} a partir de la medición de la presión de vapor a temperaturas diferentes.

Ejemplo 13.4 Presión de vapor en función de la temperatura

El punto de ebullición normal del etanol, C_2H_5OH, es de 78.3 °C, y su calor molar de vaporización es de 39.3 kJ/mol (apéndice E), ¿cuál será la presión de vapor, en torr, del etanol a 50.0 °C?

Estrategia

El punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la cual su presión de vapor es de 760 torr, así que la tomamos como una de las condiciones (subíndice 1). Queremos obtener la presión de vapor a otra temperatura (subíndice 2) y conocemos el calor molar de vaporización. Se utiliza la ecuación de Clausius-Clapeyron y se despeja P_2.

Respuesta

$$P_1 = 760 \text{ torr} \quad \text{a} \quad T_1 = 78.3°\text{C} + 273.2 = 351.5 \text{ K}$$

$$P_2 = \underline{?} \quad \text{a} \quad T_2 = 50.0°\text{C} + 273.2 = 323.2 \text{ K}$$

$$\Delta H_{vap} = 39.3 \text{ kJ/mol} \quad \text{o} \quad 3.93 \times 10^4 \text{ J/mol}$$

Se despeja P_2.

$$\ln\left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = \frac{3.93 \times 10^4 \text{ J/mol}}{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)}\left(\frac{1}{351.5 \text{ K}} - \frac{1}{323.2 \text{ K}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = -1.18 \quad \text{de modo que} \quad \left(\frac{P_2}{760 \text{ torr}}\right) = e^{-1.18} = 0.307$$

$$P_2 = 0.307(760 \text{ torr}) = 233 \text{ torr}$$

(*Nota*: Presión de vapor más baja a menor temperatura)

Ahora debe resolver el ejercicio 58.

Tabla 13.6 Efecto general de las atracciones intermoleculares sobre las propiedades físicas de los líquidos

Propiedad	Líquidos volátiles (atracciones intermoleculares débiles)	Líquidos no volátiles (atracciones intermoleculares fuertes)
fuerzas de cohesión	baja	alta
viscosidad	baja	alta
tensión superficial	baja	alta
calor específico	baja	alta
presión de vapor	alta	baja
tasa de evaporación	alta	baja
punto de ebullición	baja	alta
calor de vaporización	baja	alta

Se han descrito muchas propiedades de los líquidos y se ha discutido la manera en la que dependen de las fuerzas de atracción intermoleculares. El efecto general de estas atracciones sobre las propiedades físicas de los líquidos se resume en la tabla 13.6. "Alta" y "baja" son términos relativos. En la tabla 13.6 sólo se muestran tendencias muy generales. En el ejemplo 13.5 se ilustra el uso de las atracciones intermoleculares para predecir los puntos de ebullición.

Ejemplo 13.5 Punto de ebullición y fuerzas intermoleculares

Prediga el orden del punto de ebullición creciente de las siguientes sustancias: H_2S; H_2O; CH_4; H_2; KBr.

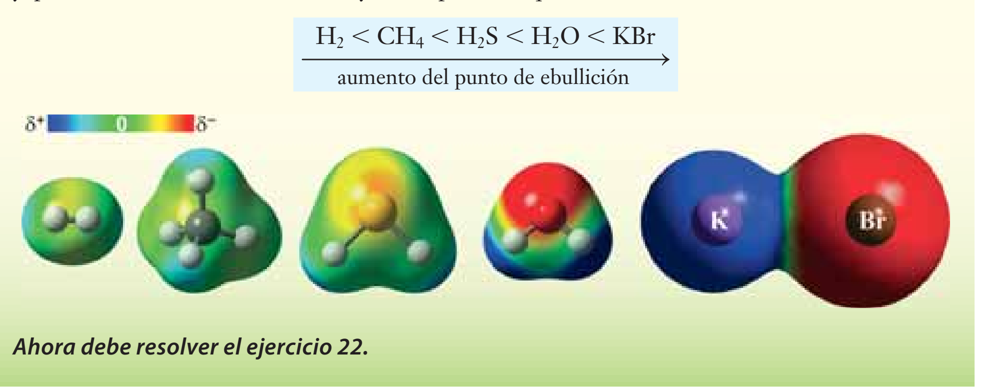
Estrategia

Se analizan la polaridad y el tamaño de cada sustancia para determinar el tipo de fuerzas intermoleculares presentes; en general, a mayor potencia de las fuerzas intermoleculares, mayor punto de ebullición de las sustancias.

Respuesta

El KBr es iónico, así que hervirá a la temperatura más alta. El agua forma puentes de hidrógeno fuertes y hierve a la temperatura más alta que sigue. El sulfuro de hidrógeno es la única sustancia covalente polar de la lista, de modo que su punto de ebullición será menor que el del H_2O aunque mayor que el de las otras dos sustancias. CH_4 y H_2 son no polares. La molécula más grande de CH_4 se puede polarizar con más facilidad que la molécula muy pequeña de H_2 y, por lo tanto, el CH_4 hierve a mayor temperatura que el H_2.

$$\underset{\text{aumento del punto de ebullición}}{\xrightarrow{H_2 < CH_4 < H_2S < H_2O < KBr}}$$



Ahora debe resolver el ejercicio 22.

Estado sólido

13.10 Punto de fusión

El **punto de fusión** (**punto de congelación**) de una sustancia es la temperatura a la cual sus fases sólida y líquida coexisten en equilibrio.

$$\text{sólido} \underset{\text{congelación}}{\overset{\text{fusión}}{\rightleftharpoons}} \text{líquido}$$

El *punto de fusión* de un sólido es igual al *punto de congelación* de su líquido. Es la temperatura a la cual la velocidad de fusión de un sólido es igual a la velocidad de congelación de su líquido a cierta presión definida.

El **punto de fusión normal** de una sustancia es su punto de fusión a una presión de una atmosfera. Los cambios de presión afectan muy poco a los puntos de fusión, pero afectan en forma significativa a los puntos de ebullición.

13.11 Transferencia de calor en sólidos

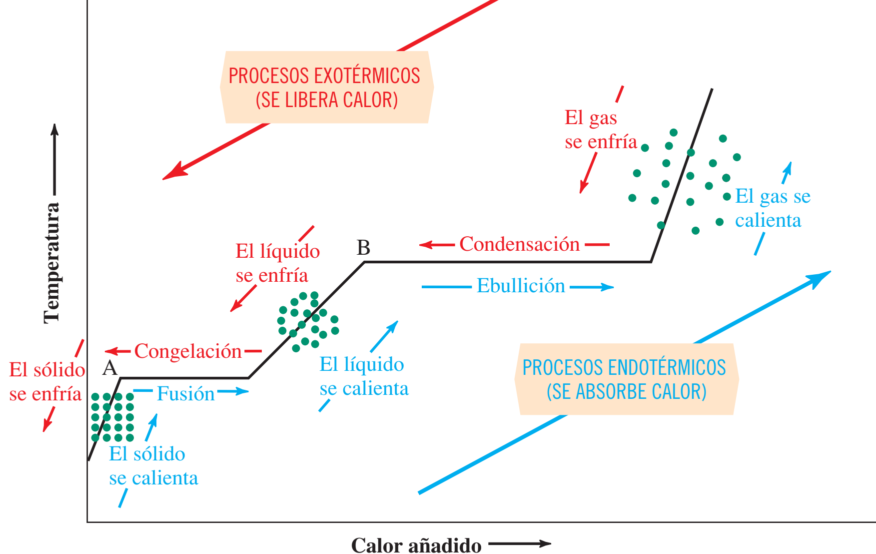
Cuando se calienta un sólido por debajo de su punto de fusión, su temperatura aumenta. Después de que se ha añadido suficiente calor para hacer que un sólido llegue a su punto de fusión, se requiere calor adicional para convertir el sólido en líquido. Durante el proceso de fusión, la temperatura se mantiene constante hasta que toda la sustancia está fundida. Una vez que termina la fusión, la adición de más calor causa un aumento en la temperatura del líquido, hasta que se llega al punto de ebullición. Esto se ilustra en forma gráfica en los primeros tres segmentos de la curva de calentamiento de la figura 13.15.

▶ La fusión siempre es endotérmica. El término "fusión" significa "derretirse".

El **calor** (o **entalpía**) **molar de fusión** (ΔH_{fus}; kJ/mol) es la cantidad de calor que se necesita para fundir una mol de sólido en su punto de fusión. El calor de fusión también puede expresarse por gramos. El calor de fusión depende de las fuerzas *inter*moleculares de atracción en el estado sólido. Estas fuerzas "mantienen unidas a las moléculas" en forma de sólido. El calor de fusión *suele ser* alto en sustancias con punto de fusión elevado. En la tabla 13.7 se dan algunos valores de sustancias comunes. En el apéndice E aparecen más valores.

Tabla 13.7 Algunos puntos de fusión y calores de fusión

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Calor de fusión	
		J/g	*k J/mol*
metano, CH_4	−182	58.6	0.92
etanol (alcohol etílico), CH_3CH_2OH	−117	109	5.02
agua, H_2O	0	334	6.02
naftaleno, $C_{10}H_8$	80.2	147	18.8
nitrato de plata, $AgNO_3$	209	67.8	11.5
aluminio, Al	658	395	10.6
cloruro de sodio, NaCl	801	519	30.3



Durante cualquier cambio de fase,

líquido ⇌ gas

y

sólido ⇌ líquido

la temperatura se mantiene constante.

Figura 13.15 Curva de calentamiento típica a presión constante. Cuando se agrega energía calorífica a un sólido por debajo de su punto de fusión, la temperatura del sólido aumenta hasta que alcanza su punto de fusión (punto A). En esta región de la gráfica la pendiente es más pronunciada (empinada) debido al bajo calor específico de los sólidos; por ejemplo, 2.09 J/g · °C para $H_2O(s)$. Si el sólido se calienta hasta su punto de fusión (punto A), su temperatura se mantiene constante hasta que el sólido se funde, debido a que en el proceso de fusión se consume energía. La longitud de esta línea horizontal es proporcional al calor de fusión de la sustancia: a mayor calor de fusión, más larga será la línea. Cuando todo el sólido se ha fundido, el calentamiento del líquido hace que aumente su temperatura hasta que se alcanza el punto de ebullición (punto B). La pendiente de esta línea es menos pronunciada que la del calentamiento del sólido porque el calor específico de la fase líquida [por ejemplo, 4.18 J/g · °C para $H_2O(\ell)$] suele ser mayor que la del sólido correspondiente. Si se suministra calor al líquido en su punto de ebullición (punto B), la energía calorífica que se agrega se absorbe mientras el líquido hierve. La línea horizontal es más larga que la anterior porque el calor de vaporización de una sustancia siempre es mayor que el calor de fusión. Cuando todo el líquido se convierte en gas (vapor), la adición de más calor provoca el aumento de temperatura del gas. El segmento de la gráfica tiene una pendiente pronunciada por el calor específico relativamente bajo de la fase gaseosa; por ejemplo, 2.03 J/g · °C para $H_2O(g)$. Cada etapa del proceso puede revertirse mediante la eliminación de la misma cantidad de calor.

El **calor** (o **entalpía**) **de solidificación** de un líquido es de la misma magnitud que el calor de fusión. Éste representa la remoción de una cantidad de calor suficiente de una cantidad (1 mol o 1 g) dada de líquido para que el líquido solidifique en su punto de congelación. Para el agua,

$$\text{hielo} \underset{\text{se desprenden 6.02 kJ/mol o 334 J/g}}{\overset{\text{se absorben 6.02 kJ/mol o 334 J/g}}{\rightleftharpoons}} \text{agua} \qquad (\text{a } 0\ ^\circ\text{C})$$

Ejemplo 13.6 Calor de fusión

El calor molar de fusión, ΔH_{fus}, del Na es de 2.6 kJ/mol en su punto de fusión, 97.5 °C. ¿Qué cantidad de calor deben absorber 5.0 g de Na sólido a 97.5 °C para fundirse?

Estrategia

La fusión tiene lugar a temperatura constante. El calor molar de fusión indica que cada mol de Na, 23 gramos, absorbe 2.6 kJ de calor a 97.5 °C durante el proceso de fusión. Se quiere saber la cantidad de calor que absorberán 5.0 gramos. Para ello se utilizan los factores unitarios adecuados con la masa atómica y ΔH_{fus} para obtener la cantidad de calor que se absorbe.

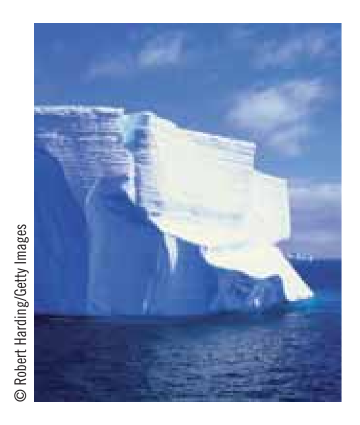
Respuesta

$$\underline{?}\ \text{kJ} = 5.0\ \text{g de Na} \times \frac{1\ \text{mol de Na}}{23\ \text{g de Na}} \times \frac{2.6\ \text{kJ}}{1\ \text{mol de Na}} = \boxed{0.57\ \text{kJ}}$$

NALICE

La fusión se lleva a cabo a temperatura constante, así que la temperatura no aparece en estos cálculos, como se muestra en las unidades de ΔH_{fus}. La masa de sodio dada (5.0 g) es menor que la masa atómica del Na (23 g/mol), por lo que la respuesta (0.57 kJ) es menor que el calor molar de fusión.

Transiciones entre los tres estados de la materia. Las transiciones que se muestran en azul son endotérmicas (se absorbe calor); las que se muestran en rojo son exotérmicas (liberan calor). El vapor de agua es invisible; podemos ver las nubes porque están formadas por gotitas diminutas de agua líquida en equilibrio con vapor de agua.


© Robert Harding/Getty Images

Ejemplo 13.7 Calor de fusión

Calcule la cantidad de calor que deben absorber 50.0 g de hielo a −12.0 °C para convertirse en agua a 20.0 °C. Consulte el apéndice E.

Estrategia

Debe determinarse el calor que se absorbe en tres etapas: 1) calentamiento de 50.0 g de hielo de −12.0 °C a su punto de fusión, 0.0 °C (se usa el calor específico del hielo, 2.09 J/g · °C); 2) fusión del hielo sin cambio de temperatura (se usa el calor de fusión del hielo a 0.0 °C, 334 J/g) y 3) calentamiento del líquido resultante de 0.0 °C a 20.0 °C (se usa el calor específico del agua, 4.18 J/g ·°C).

► El hielo es muy eficiente como refrigerante porque se requiere una cantidad considerable de calor para fundir una masa dada de éste. Sin embargo, el valor de ΔH_{vap} suele ser mucho mayor que ΔH_{fus}, de modo que el enfriamiento evaporativo es preferible cuando es posible.

Es importante conocer los valores de las temperaturas de fusión y ebullición de las sustancias que intervienen. Un cambio de fase siempre debe tratarse como parte separada del cálculo del calor.

50.0 g de $H_2O(s)$ a −12.0 °C → Paso 1: calentar el hielo (cambio de temperatura) → 50.0 g de $H_2O(s)$ a 0.0 °C → Paso 2: fusión del hielo (cambio de fase) →

50.0 g de $H_2O(\ell)$ a 0.0 °C → Paso 3: calentar el líquido (cambio de temperatura) → 50.0 g de $H_2O(\ell)$ a 20 °C

Respuesta

▶ Paso 1: Sólo cambio de temperatura

$$\textbf{1. } 50.0\text{ g} \times \frac{2.09\text{ J}}{\text{g}\cdot{}^\circ\text{C}} \times [0.0 - (-12.0)]^\circ\text{C} = 1.25 \times 10^3\text{ J} = 0.125 \times 10^4\text{ J}$$

▶ Paso 2: Sólo cambio de fase

$$\textbf{2. } 50.0\text{ g} \times \frac{334\text{ J}}{\text{g}} = 1.67 \times 10^4\text{ J}$$

▶ Paso 3: Sólo cambio de temperatura

$$\textbf{3. } 50.0\text{ g} \times \frac{4.18\text{ J}}{\text{g}\cdot{}^\circ\text{C}} \times (20.0 - 0.0)^\circ\text{C} = 4.18 \times 10^3\text{ J} = 0.418 \times 10^4\text{ J}$$

Cantidad total de calor que se absorbió $= 2.21 \times 10^4\text{ J} = 22.1\text{ kJ}$

Advierta que la mayor parte del calor se absorbió en el paso 2, la fusión del hielo.

Ahora debe resolver el ejercicio 56.

13.12 Sublimación y presión de vapor de sólidos

Algunos sólidos, como el yodo y el dióxido de carbono, se vaporizan a presión atmosférica sin pasar por el estado líquido. Este proceso se conoce con el nombre de **sublimación**. Los sólidos exhiben presión de vapor como los líquidos pero, en general, su presión de vapor es mucho menor. Los sólidos con presión de vapor elevada subliman con facilidad. El olor característico de un sólido casero común, el *para*-diclorobenceno (matapolillas), se debe a la sublimación. El proceso inverso, mediante el cual el vapor se solidifica sin pasar por la fase líquida, se llama **deposición**.

$$\text{sólido} \underset{\text{deposición}}{\overset{\text{sublimación}}{\rightleftharpoons}} \text{gas}$$

Algunos sólidos impuros pueden purificarse por sublimación y subsecuente deposición del vapor (como sólido) sobre una superficie más fría. En la figura 13.16 se ilustra la purificación del yodo por sublimación.

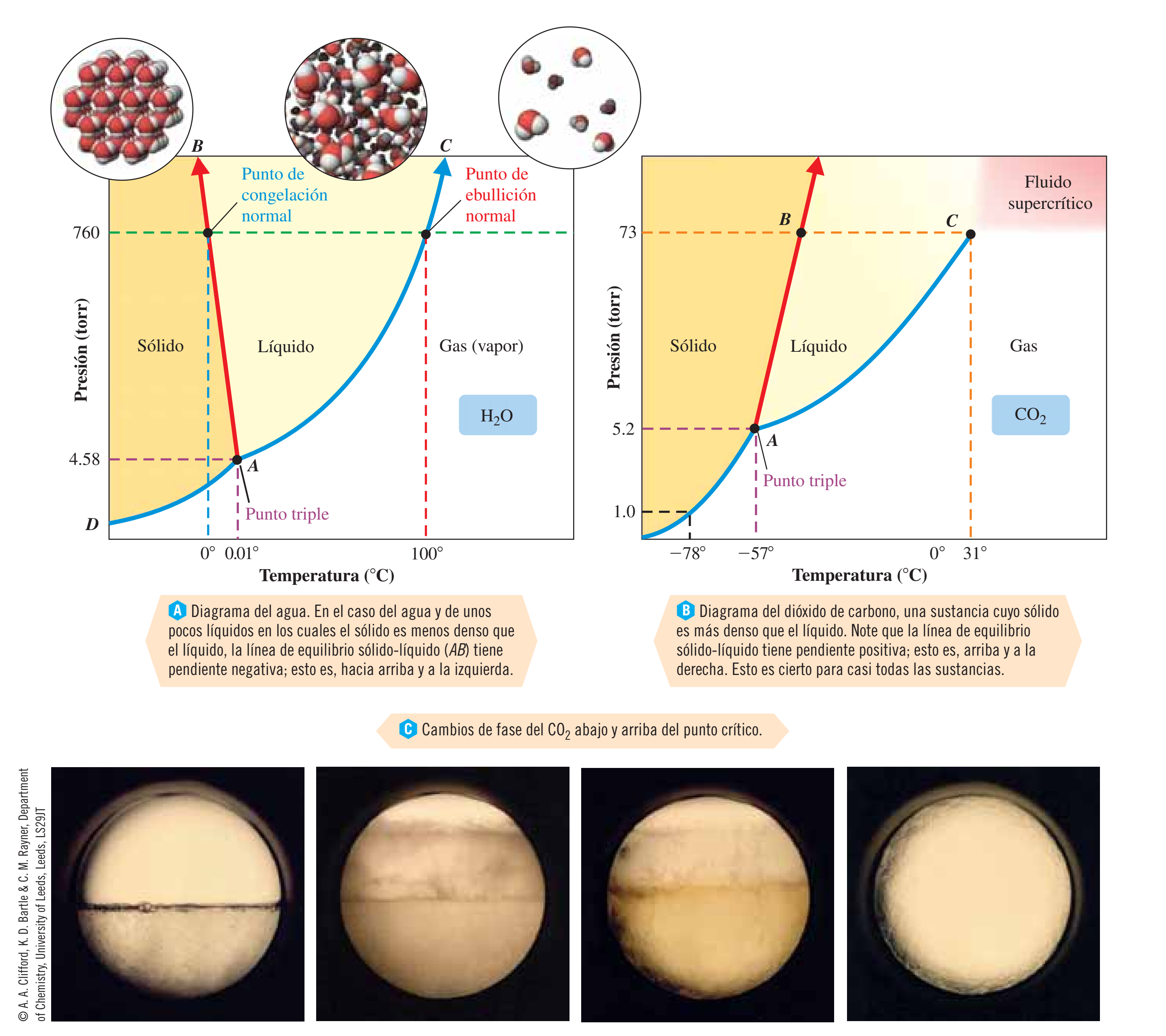
© Charles D. Winters

Figura 13.16 La sublimación puede usarse para purificar sólidos volátiles. El yodo, I_2, sublima con facilidad; el vapor de I_2 es de color violeta. La presión de vapor elevada del I_2 sólido en la mezcla de abajo permite que sublime cuando se calienta. Se forman cristales de yodo puro cuando el vapor se deposita sobre una superficie más fría del aparato (arriba), donde se solidifica.

13.13 Diagramas de fase (*P* en función de *T*)

Ya se estudiaron las propiedades generales de las tres fases de la materia. Ahora pueden describirse los **diagramas de fase** que muestran las relaciones del equilibrio temperatura-presión entre fases diferentes de una sustancia pura en un *sistema cerrado*. El estudio de los diagramas de fase sólo se aplica a *sistemas cerrados* (p. ej., una muestra en un recipiente sellado), en los cuales no hay intercambio de materia entre el sistema y los alrededores. Esta limitación es de especial importancia cuando está presente la fase de vapor. En la figura 13.17 se muestra una parte de los diagramas de fase del agua y el dióxido de carbono. Las curvas no se trazaron a escala. Mediante el uso de un diagrama, la distorsión permite describir los cambios de estado en intervalos amplios de presión o temperatura.

En la figura 13.17a, la línea curva de *A* a *C* es una curva de presión de vapor que se obtiene mediante experimentos en los cuales se mide la presión de vapor del agua a varias temperaturas (tabla 13.8). Los puntos a lo largo de esta curva representan combinaciones de presión-temperatura en las cuales líquido y gas (vapor) coexisten en equilibrio. En todos los puntos arriba de *AC*, la forma estable del agua es la fase líquida. Debajo de la curva, ésta se encuentra como vapor.



A Diagrama del agua. En el caso del agua y de unos pocos líquidos en los cuales el sólido es menos denso que el líquido, la línea de equilibrio sólido-líquido (*AB*) tiene pendiente negativa; esto es, hacia arriba y a la izquierda.

B Diagrama del dióxido de carbono, una sustancia cuyo sólido es más denso que el líquido. Note que la línea de equilibrio sólido-líquido tiene pendiente positiva; esto es, arriba y a la derecha. Esto es cierto para casi todas las sustancias.

C Cambios de fase del CO_2 abajo y arriba del punto crítico.

Las fases separadas del CO_2 se ven a través de una ventana de un recipiente de alta presión.

Conforme la muestra se calienta y la presión aumenta, el menisco se hace menos visible.

Conforme la temperatura sigue aumentando, es más difícil distinguir las fases líquida y de vapor.

Una vez que se alcanzan la *T* y *P* críticas, no hay evidencias que permitan distinguir las fases líquida y de vapor. Esta fase homogénea es "CO_2 supercrítico".

Figura 13.17 Diagramas de fase (no a escala).

La línea *AB* representa las condiciones de equilibrio líquido-sólido. Se advierte que tiene pendiente negativa. El agua es una de las muy pocas sustancias en las cuales este es el caso. La pendiente negativa (arriba a la izquierda) indica que un aumento de presión suficiente sobre la superficie causa que el hielo se funda, lo cual se debe a que el hielo es *menos denso* que el agua líquida en la vecindad del equilibrio líquido-sólido. La red de puentes de hidrógeno en el hielo es más extensa que en el agua líquida y requiere de una mayor separación de las moléculas de H_2O. Esta es la razón por la que el hielo flota en el agua. La mayor parte de los demás sólidos son más densos que su líquido correspondiente y la pendiente de la línea *AB* siempre es positiva. La forma estable del agua en los puntos a la izquierda de la línea *AB* es la sólida (hielo); por lo tanto, la línea *AB* recibe el nombre de *curva de fusión*.

▶ El CO_2 de los extintores de fuego comunes es líquido. Como puede verse en la figura 13.17b, debe estar a una presión mayor de 10 atm a temperaturas arriba de 0 °C. En este caso, de ordinario, esta presión es del orden de 65 atm (más de 900 lb/pulg^2), de modo que los cilindros deben *manejarse con cuidado.*

© Charles D. Winters

El benceno es *más denso* como sólido que como líquido, de modo que el sólido se hunde en el líquido (*izquierda*). Este es el comportamiento que se observa en casi todas las sustancias que se conocen, excepto el agua (*derecha*).

© Charles D. Winters

El agua es uno de los pocos compuestos que se expande cuando se congela, por lo que esta expansión por congelación puede causar la ruptura de recipientes sellados que están llenos de agua.

▶ Los diagramas de fase se obtienen por combinación de los resultados de las curvas de calentamiento medidos experimentalmente a presiones diferentes.

▶ Un fluido por *debajo* de su temperatura crítica puede identificarse de manera adecuada como líquido o como gas. *Arriba* de la temperatura crítica, debemos emplear el término"fluido".

Tabla 13.8 Puntos de la curva de presión de vapor del agua

Temperatura (°C)	−10	0	20	30	50	70	90	95	100	101
Presión de vapor (torr)	2.1	4.6	17.5	31.8	92.5	234	526	634	760	788

Existe un punto único, *A*, en el cual las tres fases de una sustancia (sólida, líquida y gaseosa) pueden coexistir en equilibrio. Se conoce con el nombre de **punto triple**. En el agua, tiene lugar a 4.6 torr y 0.01 °C.

A presiones por debajo de la presión del punto triple, la fase líquida no existe; en su lugar, la sustancia pasa de manera directa de sólido a gas (sublima) o bien ocurre lo contrario (se depositan cristales del gas). A temperaturas y presiones a lo largo de *AD*, la *curva de sublimación*, el sólido y el vapor están en equilibrio.

Observe lo que sucede con el CO_2 (figura 13.17b). El punto triple tiene lugar a 5.2 atmosferas y −57 °C. Esta presión es *superior* a la presión atmosférica. El CO_2 líquido no puede existir a presión atmosférica. El hielo seco (CO_2 sólido) sublima y no funde a presión atmosférica.

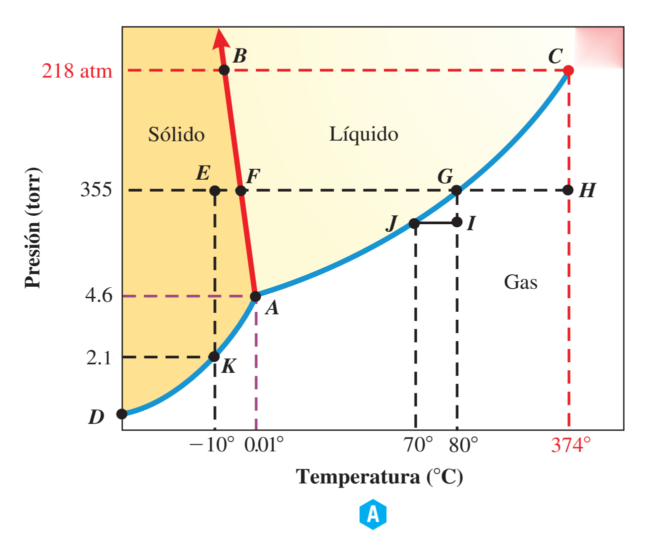
La **temperatura crítica** es la temperatura arriba de la cual un gas no puede licuarse; es decir, la temperatura a la que el líquido y el gas no existen en fases distintas. Una sustancia que se encuentra arriba de su temperatura crítica recibe el nombre de **fluido supercrítico**. La **presión crítica** es la presión que se requiere para licuar un gas (vapor) *a* su temperatura crítica. La combinación de la temperatura crítica y de la presión crítica se llama **punto crítico** (*C* en la figura 13.17). En el caso del agua, el punto crítico ocurre a 374 °C y 218 atmosferas; en el CO_2 a 31 °C y 73 atmosferas. Sin embargo, no existe este límite superior en la línea sólido-líquido, como lo destaca la punta de la flecha en la parte superior de esa línea.

Para ilustrar el uso de un diagrama de fases para determinar el estado o estados físicos del sistema en condiciones diferentes de temperatura y presión, considere una muestra de agua en el punto *E* de la figura 13.18a (335 torr y −10 °C). En este punto toda el agua está en forma de hielo, $H_2O(s)$. Suponga que la presión se mantiene constante y que la temperatura se incrementa en forma gradual; en otras palabras, se traza una trayectoria de izquierda a derecha a lo largo de *EH*. A la temperatura *F* a la que *EH* intersecta con *AB*, la curva de fusión, parte del hielo se funde. Si nos detenemos ahí, se establecerá un equilibrio entre agua sólida y líquida en algún momento y ambas fases estarán presentes. Si se agrega más calor, todo el sólido se fundirá sin cambio de temperatura. Recuerde que todos los cambios de fase de las sustancias puras ocurren a temperatura constante.

Una vez que el sólido se ha fundido por completo, el calentamiento adicional provoca un aumento de temperatura. En algún momento, en el punto *G* (355 torr y 80 °C), parte del líquido comienza a hervir; el líquido, $H_2O(\ell)$, y el vapor, $H_2O(g)$, se hallan en equilibrio. Si se sigue agregando calor a presión constante, el agua que queda se vaporiza sin cambio de temperatura. La adición de más calor hace que el vapor (gas) se caliente de *G* a *H*. La vaporización completa también podría ocurrir si, en el punto *G* y antes de que todo el líquido se hubiera vaporizado, la temperatura se mantuviera constante y la presión hubiera disminuido, por decir a 234 torr en el punto *I*. Si se quisiera conservar la presión a 234 torr y condensar parte del vapor, sería necesario enfriar el vapor a 70 °C, punto *J*, el cual se encuentra sobre la curva de presión de vapor, *AC*. Para decirlo de otra manera, la presión de vapor del agua a 70 °C es de 234 torr.

Suponga que se regresa al sólido en el punto *E* (335 torr y −10 °C). Si ahora la temperatura se mantiene a −10 °C y se reduce la presión, se descenderá en forma vertical a lo largo de *EK*. A una presión de 2.1 torr se llega a la curva de sublimación, punto en el que el sólido pasa de manera directa a la fase gaseosa (sublima) hasta la sublimación total del hielo. Una aplicación importante de este fenómeno es la deshidratación de los alimentos congelados. En este proceso, un alimento que contiene agua se enfría por debajo del punto de congelación del agua para formar hielo, el cual a continuación se elimina como vapor disminuyendo la presión.

Debe ponerse en claro la naturaleza de las fases fluidas (líquida y gaseosa) y la del punto crítico mediante la descripción de dos maneras distintas en las que un gas puede licuarse. Una muestra que se encuentra en el punto *W* del diagrama de fases de la figura 13.18b está en fase vapor (gas) por debajo de su temperatura crítica. Suponga que la muestra se comprime a *T* constante del punto *W* al punto *Z*. Puede identificarse una presión definida (la intersección de la línea *WZ* con la curva de presión de vapor *AC*) donde tiene lugar la transición de gas a líquido. Podemos ir *alrededor* del punto crítico por la ruta *WXYZ*; sin embargo, no es muy claro



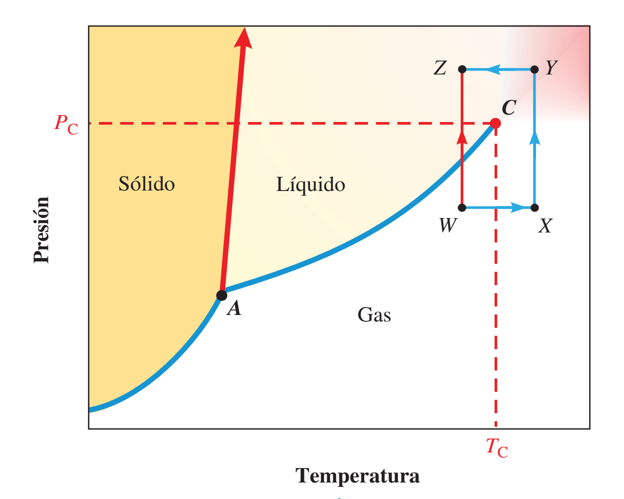


Figura 13.18 Algunas interpretaciones de los diagramas de fase. *a*) Diagrama de fase del agua. La relación entre las fases en varios puntos de este diagrama se describe en el texto. *b*) Dos trayectorias mediante las cuales puede licuarse un gas. 1) Abajo de la temperatura crítica. La línea vertical *WZ* representa la compresión de la muestra a temperatura *constante*. Donde esta línea cruza la curva de presión de vapor *AC*, el gas se licua; en esa serie de condiciones, están presentes *dos fases distintas*, gas y líquido, en equilibrio entre sí. Las propiedades de estas dos fases son distintas (p. ej., diferente densidad). Si se aumenta la presión, el resultado es una mezcla completamente líquida en el punto *Z*. 2) Arriba de la temperatura crítica. Suponga que en lugar de esto el gas a presión constante primero se calienta de *W* a *X*, a una temperatura por encima de su temperatura crítica. Entonces, manteniendo la temperatura constante, se incrementa la presión hasta el punto *Y*. A lo largo de esta trayectoria, la densidad de la muestra aumenta de manera *uniforme*, sin ninguna transición abrupta entre las fases. A partir de *Y*, la temperatura se hace disminuir hasta alcanzar el punto final *Z*, donde la muestra es claramente un líquido.

el punto en el que ocurre la transición. Por esta segunda ruta, la densidad y otras propiedades de la muestra varían de manera continua; no existe un punto definido en el cual pueda decirse que la muestra cambia de gas a líquido (véase la figura 13.18c).

Un alambre lastrado corta un bloque de hielo, el cual se funde por la alta presión del alambre y se vuelve a congelar luego del paso del alambre.

13.14 Sólidos amorfos y sólidos cristalinos

Hemos visto que los sólidos tienen forma y volumen definidos, no son compresibles, son densos y sólo se difunden con suma lentitud en otros sólidos. En general, se caracterizan por tener arreglos de partículas ordenados y compactos que vibran en torno de posiciones fijas en su estructura.

Algunos sólidos no cristalinos, llamados **sólidos amorfos**, no tienen una estructura ordenada y bien definida. Entre los ejemplos comunes pueden mencionarse el caucho, algunos tipos de plásticos, el vidrio y el azufre amorfo. Algunos sólidos amorfos reciben el nombre de vidrios porque, al igual que los líquidos, fluyen, aunque con lentitud. La estructura irregular de los vidrios se encuentra entre la de los líquidos que fluyen libremente y la de los sólidos cristalinos; el orden es sólo de corto alcance. Los sólidos cristalinos como el hielo y el cloruro de sodio tienen temperaturas de fusión marcadas y bien definidas. Las partículas de los sólidos amorfos están ordenadas de manera irregular, de modo que las fuerzas intermoleculares entre sus partículas varían en intensidad dentro de una muestra. La fusión ocurre a temperaturas diferentes para varias porciones de la misma muestra a medida que se superan las fuerzas intermoleculares. A diferencia de los sólidos cristalinos, los vidrios y otros sólidos amorfos no exhiben puntos de fusión precisos, sino que se ablandan en un intervalo de temperaturas.

▶ Una prueba de la pureza de un sólido cristalino es la precisión de su punto de fusión. Las impurezas causan desorganización de las fuerzas intermoleculares y hacen que la fusión tenga lugar en un amplio intervalo de temperatura.

La ruptura de un sólido cristalino produce fragmentos con los mismos (o parecidos) ángulos interfaciales y características estructurales de la muestra original. La ruptura de un cubo de sal roca genera varios cubos pequeños de sal roca. Esta ruptura ocurre de preferencia a lo largo de los planos del retículo cristalino entre los cuales las fuerzas de atracción interiónicas o intermoleculares son más débiles. Los sólidos amorfos con estructura irregular, como los vidrios, se fragmentan en forma irregular para dar trozos con filos curvos y ángulos irregulares.

La forma externa regular de un cristal es resultado de los arreglos internos regulares de sus átomos, moléculas o iones. El cristal que se muestra es de cuarzo.

▶ El de William y Lawrence Bragg es el único caso en el que padre e hijo recibieron y compartieron el Premio Nobel de Física, en 1915.

▶ Los planos reticulares son planos dentro del cristal que tienen una distribución ordenada de partículas.

ALGO MÁS

Difracción de rayos X

Los átomos, moléculas y iones son demasiado pequeños como para poder detectarlos a simple vista. La distribución de las partículas en los sólidos cristalinos se determina de modo indirecto por difracción (dispersión) de rayos X. En 1912, el físico alemán Max von Laue (1879-1960) demostró que cualquier cristal podía servir como rejilla de difracción tridimensional para la radiación electromagnética con longitudes de onda que se aproximan a las separaciones internucleares de los átomos en el cristal. Esta radiación corresponde a la región de los rayos X del espectro electromagnético. Con un aparato como el que se muestra en la figura 13.19, mediante un sistema de rejillas, se define un haz monocromático (de longitud de onda única) de rayos X que se dirige hacia un cristal. El cristal se hace girar a fin de variar el ángulo de incidencia θ. Haces potentes de rayos X desviados a varios ángulos llegan a una película fotográfica. Una vez que se revela, la placa muestra una serie de manchas ordenadas en forma simétrica a causa de la dispersión de los rayos X. Cristales distintos generan distribuciones diferentes de las manchas.

En 1913, los científicos ingleses William (1862-1942) y Lawrence (1890-1971) Bragg encontraron que las fotografías de difracción se interpretaban con más facilidad si se consideraba al cristal como una rejilla de reflexión en lugar de una de difracción. El análisis de las manchas es algo complicado, pero un cristalógrafo experimentado puede determinar la separación entre los átomos de capas idénticas y la distancia entre capas de átomos; mientras más electrones tenga un átomo, los rayos X se dispersarán en forma más pronunciada, de modo que es posible determinar la identidad de los átomos individuales mediante esta técnica.

En la figura 13.20 se ilustra la determinación del espaciamiento entre capas de átomos. El haz de rayos X incide sobre capas paralelas de átomos del cristal a un ángulo θ. Los rayos que chocan con los átomos de la primera capa se reflejan al mismo ángulo θ. Los que pasan la primera capa pueden ser reflejados por la segunda capa, la tercera capa, y así sucesivamente. Sólo se genera un haz reflejado si todos los rayos están en fase.

Para las ondas que están en fase (interacción constructiva), la diferencia de la longitud de trayectoria debe ser igual a la longitud de onda, λ, multiplicada por un entero n. Esto lleva a la condición que se conoce como **ecuación de Bragg**.

$$n\lambda = 2d \text{ sen } \theta \qquad \text{o} \qquad \text{sen } \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

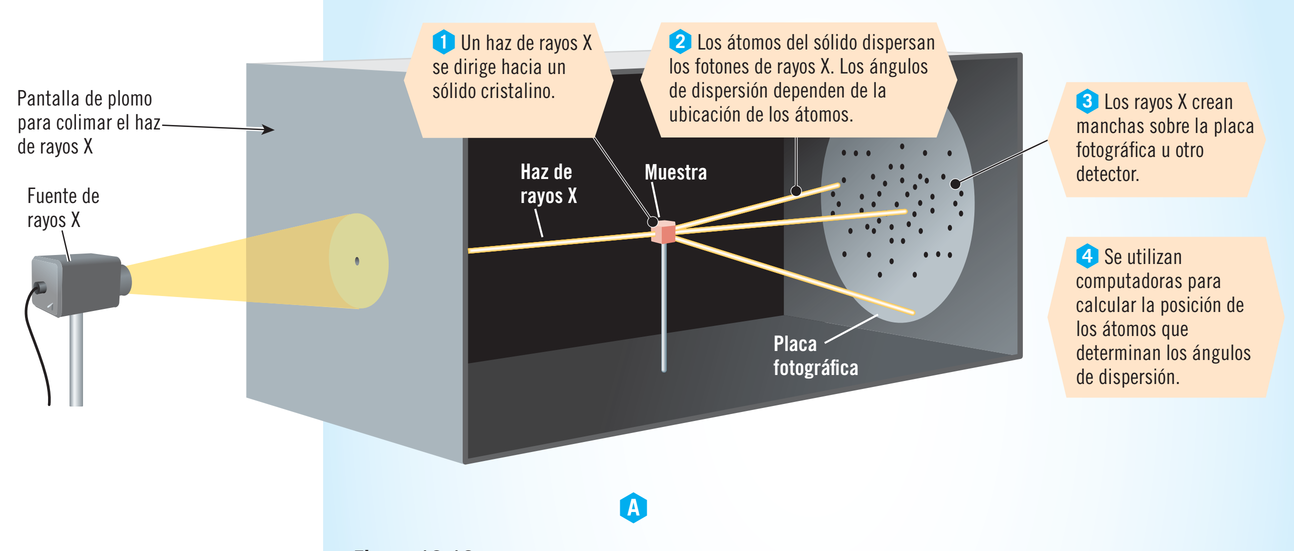


Figura 13.19 *a*) Difracción de rayos X por cristales (esquemática).

Esto indica que para los rayos X de longitud de onda λ dada, los átomos de planos separados por la distancia d dan lugar a reflexiones a ángulos de incidencia θ. El ángulo de reflexión aumenta con el orden creciente, $n = 1, 2, 3,\ldots$

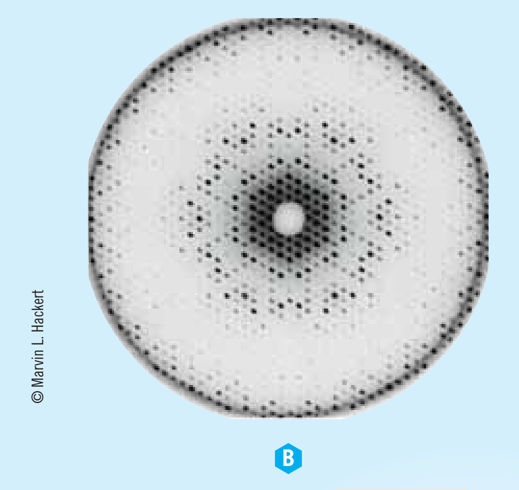
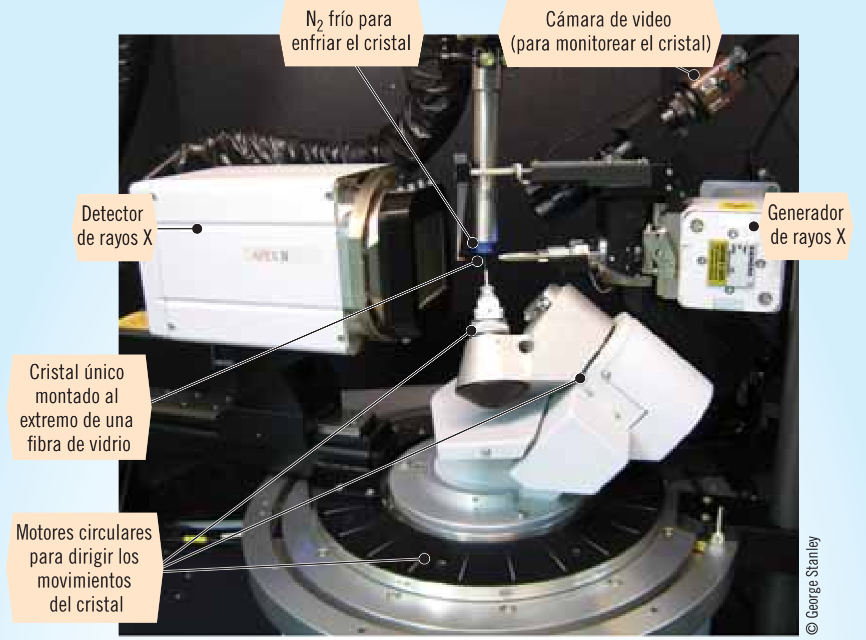


Figura 13.19 *b*) Fotografía del patrón de difracción de rayos X de un cristal de la enzima histidina descarboxilasa (MM ≈ 37 000 uma). El cristal se hizo girar a fin de que los múltiples planos reticulares distintos con espaciamiento diferente se movieran en sucesión de la posición de difracción (véase la figura 13.20).



Difractómetro de rayos X moderno para un cristal único.

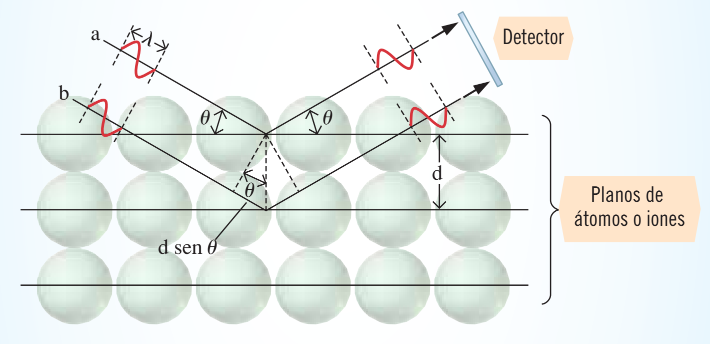
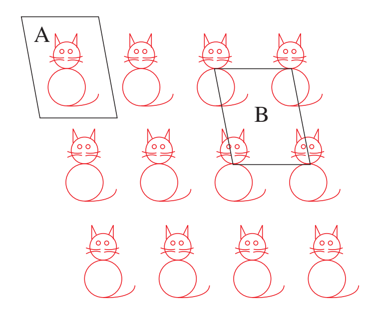
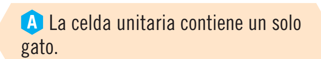
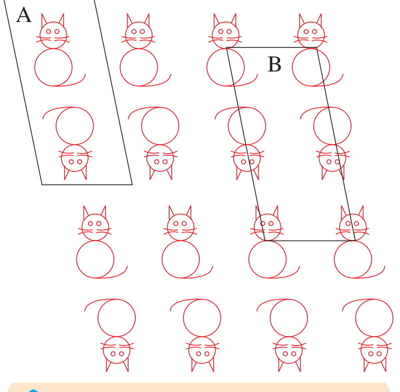


Figura 13.20 Reflexión de un haz monocromático de rayos X por dos planos reticulares (capas de átomos) de un cristal.

Figura 13.21 Patrones que se repiten en dos dimensiones. Estos patrones pueden utilizarse para fabricar papel tapiz. Puede imaginarse que el patrón se repite de manera indefinida (hasta el final de la pared). En cada patrón se trazan dos de las muchas opciones posibles de celdas unitarias. Una vez que se identifica una celda unitaria y su contenido, la repetición por traslado de esta unidad genera el patrón completo. Cualquier cristal es un patrón análogo en el que el contenido de la celda unitaria tridimensional se compone de átomos, moléculas o iones. El patrón se extiende en *tres* dimensiones hasta los límites del cristal, de ordinario con la inclusión de miles de celdas unitarias.




A La celda unitaria contiene un solo gato.



B Cada celda contiene dos gatos relacionados entre sí por una rotación de 180°.

13.15 Estructura de los cristales

Todos los cristales contienen arreglos que se repiten de manera regular de átomos, moléculas o iones. Esta distribución es análoga (pero en tres dimensiones) al patrón de un papel tapiz (figura 13.21). Una vez que se descubre el patrón de un papel tapiz, puede repetirse en dos dimensiones para cubrir una pared. Para describir este patrón repetitivo deben especificarse dos cosas: 1) el tamaño y forma de la unidad repetitiva, y 2) el contenido de esta unidad. En el patrón del tapiz de la figura 13.21a se trazaron dos opciones diferentes de la unidad repetitiva. La unidad repetitiva A tiene un gato completo. La unidad B, con la misma área, tiene partes de cuatro gatos distintos, pero su suma sigue siendo un gato completo. A partir de cualquier unidad que se seleccione, puede obtenerse el modelo completo por traslado repetitivo del contenido de esa unidad en dos dimensiones.

La unidad repetitiva de un cristal es tridimensional y su contenido se compone de átomos moléculas o iones. La unidad de volumen más pequeña de un cristal que muestra todas las características del patrón del cristal se llama **celda unitaria**. Puede advertirse que la celda unitaria es exactamente el *recuadro* que describe el arreglo. La celda unitaria se describe mediante la longitud de sus aristas, a, b, c (las cuales están relacionadas con los espacios entre capas, d), y los ángulos entre aristas, α, β, γ (figura 13.22). Las celdas unitarias están apiladas en tres dimensiones para integrar una red, la *distribución* tridimensional que corresponde al cristal. Puede demostrarse que las celdas unitarias deben pertenecer a uno de los siete sistemas cristalinos (tabla 13.9). Cada sistema cristalino se distingue por la relación entre las longitudes y ángulos de la celda unitaria *y* por la simetría de los modelos tridimensionales que resultan. La simetría de los cristales es igual a la de las celdas unitarias que las componen debido a que todos los cristales son múltiplos repetitivos de estas celdas.

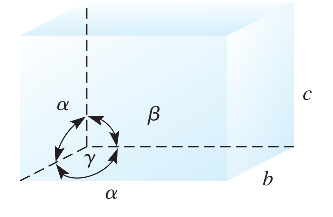


Figura 13.22 Representación de una celda unitaria.

Para una descripción matemática, sustituya cada unidad repetitiva del cristal por un punto (llamado *punto reticular*) colocado en el mismo sitio de la unidad. Todos estos puntos tienen el

Tabla 13.9 Relaciones de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos*

Sistema	Celda unitaria		Ejemplo (nombre común)
	Longitudes	*Ángulos*	
cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	NaCl (sal gema)
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	TiO_2 (rutilo)
ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90°$	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomita)
monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90°;\ \beta \neq 90°$	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (yeso)
triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$K_2Cr_2O_7$ (dicromato de potasio)
hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90°;\ \gamma = 120°$	SiO_2 (sílice)
romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90°$	$CaCO_3$ (calcita)

*En estas definiciones, el signo ≠ significa “no es necesariamente igual a”.

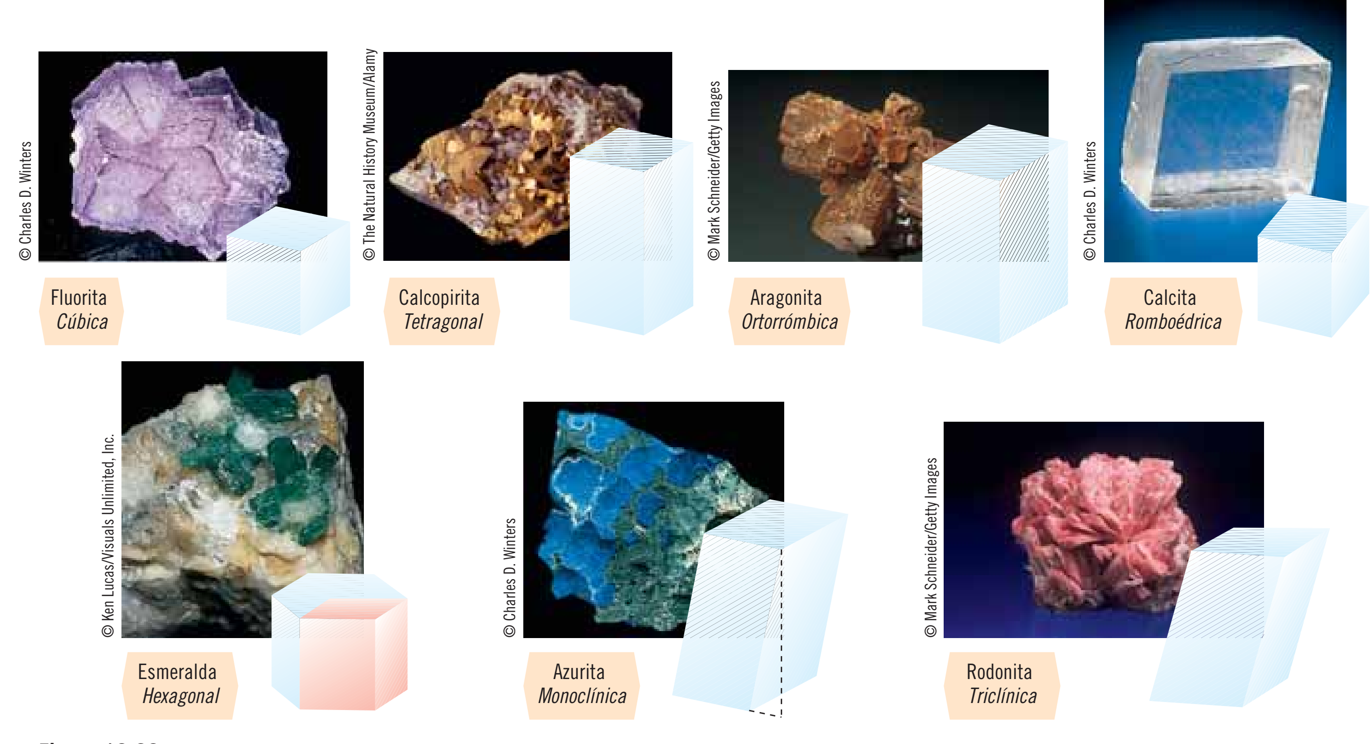


Figura 13.23 Forma de las celdas unitarias de los siete sistemas cristalinos y un mineral representativo de cada sistema.

mismo entorno y son indistinguibles entre sí. El ordenamiento tridimensional de todos los puntos recibe el nombre de *red*, la cual es una descripción sencilla, pero completa, de la forma en que está constituida una estructura cristalina.

Las celdas unitarias que se muestran en la figura 13.23 son las celdas unitarias simples, o primitivas, que corresponden a los siete sistemas cristalinos que aparecen en la tabla 13.9. Cada celda unitaria corresponde a *un* punto de la red. Considere la celda unitaria "B" de la figura 13.21a como una representación bidimensional del razonamiento que está detrás del enunciado precedente. Cada vértice de la celda unitaria es un punto de la red y puede imaginarse que representa a un gato. El gato de cada vértice está compartido por cuatro celdas unitarias (recuerde que aquí se está trabajando en dos dimensiones). La celda unitaria tiene cuatro vértices, y en los vértices de la celda unitaria hay piezas suficientes para hacer un gato completo. Por lo tanto, la celda unitaria B contiene un gato, el mismo de la celda unitaria alternativa que se seleccionó como "A". Ahora imagine que cada punto de la red de un cristal tridimensional representa un

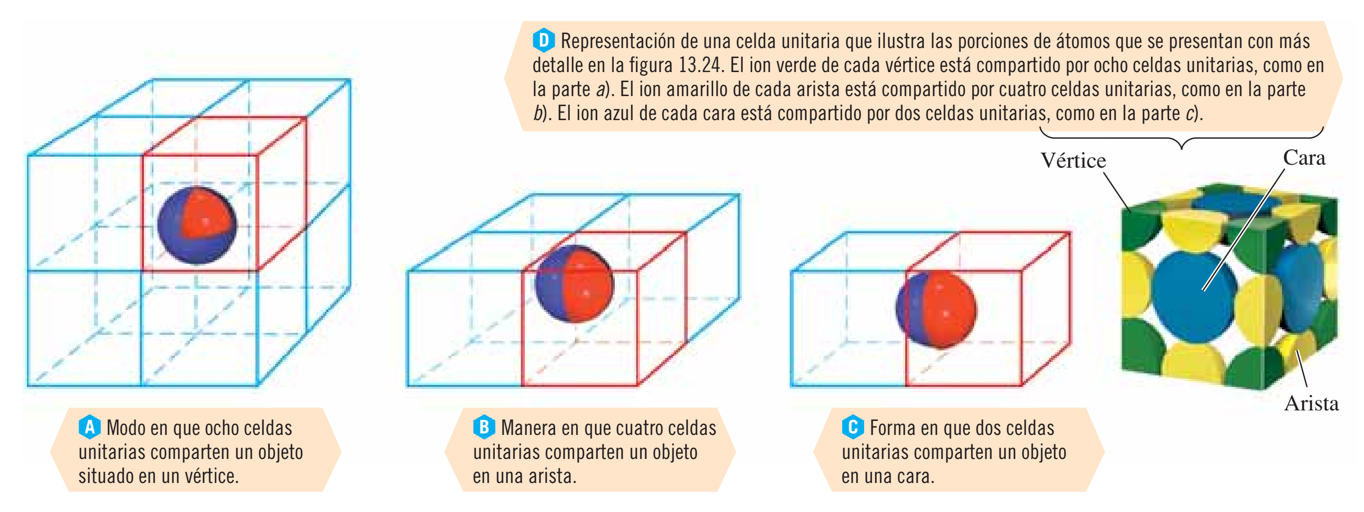


Figura 13.24 Representación de la manera de compartir un objeto (un átomo, ion o molécula) entre celdas unitarias. La fracción de cada esfera que "pertenece" a una celda unitaria simple se muestra en rojo.

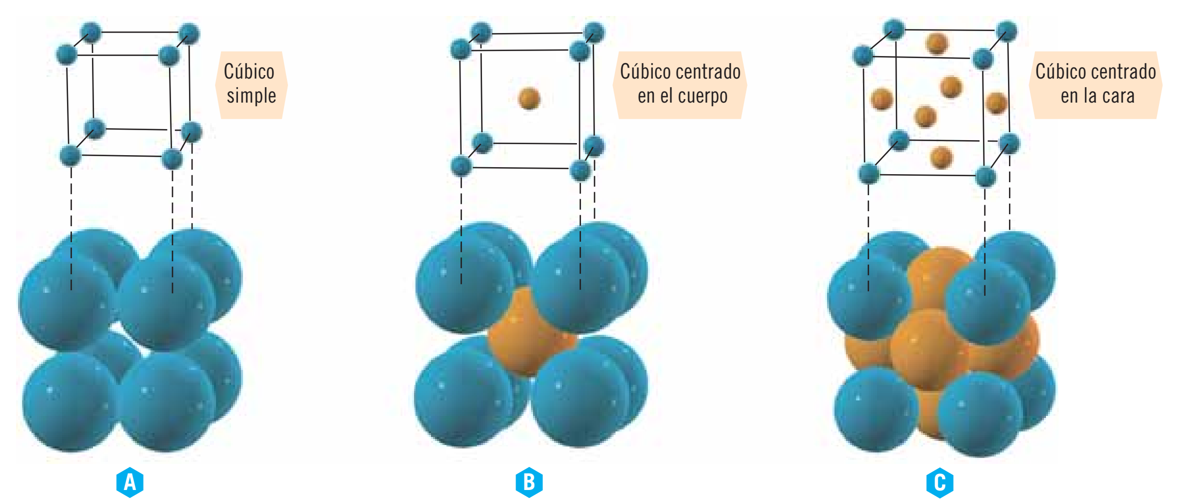


Figura 13.25 Celda unitaria de los sistemas *a*) cúbico simple, *b*) cúbico centrado en el cuerpo y *c*) cúbico centrado en la cara. Las esferas de cada figura representan átomos o iones *idénticos*. Los colores diferentes *sólo* se muestran para poder visualizar las esferas que ocupan el centro del cubo en los sistemas cúbico centrado en el cuerpo *b*) y en el cúbico centrado en la cara *c*).

objeto (una molécula, un átomo, y así sucesivamente). Este objeto situado en un vértice (figura 13.24a) está compartido por las ocho celdas unitarias que se encuentran en ese vértice. Cada celda unitaria tiene ocho vértices, de modo que ésta contiene ocho "partes" del objeto; por lo tanto, contiene $8 \times \frac{1}{8} = 1$ objeto. En forma semejante, un objeto que ocupa una arista, pero no un vértice, está compartido por cuatro celdas unitarias (figura 13.24b), y un objeto situado en el centro de una cara está compartido por dos celdas unitarias (figura 13.24c).

Cada celda unitaria contiene átomos, moléculas o iones en una distribución definida. Es común que el contenido de la celda unitaria tenga relación con alguna simetría adicional. (Por ejemplo, la celda unitaria de la figura 13.21b contiene *dos* gatos, relacionados entre sí por una rotación de 180°.) Se dice que las sustancias diferentes que cristalizan en el mismo tipo de red con la misma distribución atómica son **isomorfas**, mientras que se dice que una sustancia simple que puede cristalizar en más de una distribución es **polimorfa**.

▶ Un cristal de una forma del metal polonio tiene átomos de Po en los vértices de una celda unitaria cúbica simple cuyas aristas son de 3.35 Å (ejemplo 13.8).

En una red *simple*, o *primitiva*, sólo los ocho vértices de la celda unitaria son equivalentes. En otros tipos de cristales, los objetos equivalentes a aquellos que forman el modelo de la celda unitaria pueden ocupar otras posiciones en la celda unitaria. (En este contexto, "equivalente" significa que los mismos átomos, moléculas o iones aparecen en *entornos y orientaciones idénticas* en los ocho vértices de la celda y, cuando es aplicable, en otras posiciones de la celda unitaria.) Esto da lugar a redes adicionales además de las redes sencillas de la figura 13.23. Dos de estos se muestran en la figura 13.25b y c. Una red *centrada en el cuerpo* tiene puntos equivalentes en los ocho vértices de la celda unitaria *y* en el centro de la celda unitaria (véase la figura 13.25). El hierro, el cromo y muchos otros metales cristalizan en una distribución cúbica centrada en el cuerpo (cccu). La celda unitaria de este metal contiene $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo en los vértices de la celda *más* un átomo en el centro de la celda (y, por lo tanto, en su totalidad en esta celda). Esto da un total de *dos* átomos por celda unitaria. Una estructura *centrada en la cara* comprende a los ocho puntos de los vértices y seis puntos equivalentes más, uno a la mitad de cada una de las seis caras cuadradas de la celda. Un metal (el calcio y la plata son ejemplos cúbicos) que cristaliza en esta distribución tiene $8 \times \frac{1}{8} = 1$ átomo en los vértices *más* $6 \times \frac{1}{2} = 3$ más en las caras, para dar un total de *cuatro* átomos por celda unitaria. En cristales más complicados, cada sitio de la red puede representar varios átomos o toda una molécula.

▶ Cada objeto de una cara está compartido entre dos celdas unitarias; por lo tanto, se cuenta como $\frac{1}{2}$ por cara; hay seis caras en cada celda unitaria.

Se han estudiado algunas estructuras simples fáciles de visualizar. Los compuestos más complejos cristalizan en estructuras que pueden ser de difícil descripción. En correspondencia, la determinación experimental de la estructura cristalina de estos sólidos es más compleja. La instrumentación moderna controlada por computadora puede reunir y analizar la gran cantidad de datos de difracción de rayos X que se usan en tales estudios, lo que permite ahora el análisis de estructuras que van de metales simples a moléculas biológicas complejas como proteínas y ácidos nucleicos. Gran parte del conocimiento sobre la distribución tridimensional de los átomos depende del estudio de las estructuras cristalinas.

13.16 Enlace en sólidos

Los sólidos cristalinos se clasifican en categorías según los tipos de partículas presentes en el cristal y de los enlaces o interacciones entre ellas. Las cuatro categorías son 1) sólidos metálicos, 2) sólidos iónicos, 3) sólidos moleculares y 4) sólidos covalentes. En la tabla 13.10 se presenta un resumen de estas categorías de sólidos y sus propiedades típicas.

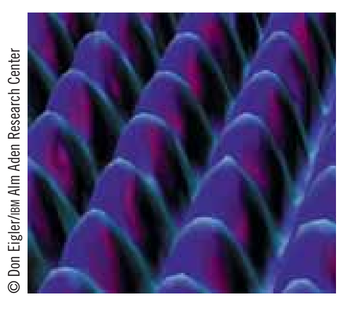


Imagen producida por el microscopio electrónico de barrido de los átomos de la superficie del níquel metálico.

Sólidos metálicos

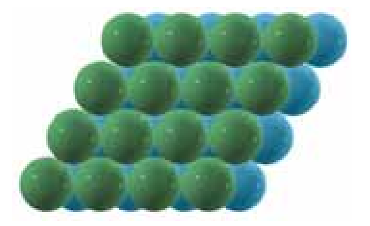
Los metales cristalizan como sólidos en los cuales se considera que los iones metálicos ocupan los sitios de la red y están embebidos en una nube de electrones de valencia deslocalizados. Casi todos los metales cristalizan en uno de los tres tipos de redes: 1) cúbica centrada en el cuerpo (cccu), 2) cúbica centrada en la cara (ccca, que también se conoce como cúbica de empaquetamiento compacto) y 3) hexagonal de empaquetamiento compacto. Los dos últimos tipos reciben el nombre de estructuras de empaquetamiento compacto debido a que las partículas (en este caso átomos metálicos) están distribuidas de la manera más compacta posible. Las diferencias entre las dos estructuras de empaquetamiento compacto se ilustran en las figuras 13.26 y 13.27, sean esferas de igual tamaño que representen átomos metálicos idénticos u otras partículas cualesquiera, que formen estructuras de empaquetamiento compacto. Considere una capa de esferas empaquetadas en el plano *A*, de la manera más compacta posible (figura 13.27a). En las depresiones del plano *A* se coloca un plano idéntico de esferas, *B*. Si el tercer plano se coloca con sus esferas directamente arriba de las del plano *A*, resulta la distribución *ABA*. Esta es la estructura de empaquetamiento compacto hexagonal (figura 13.27a). El modelo extendido de distribución de los planos es *ABABAB*. . . Si la tercera capa se coloca en la serie alterna

Tabla 13.10 Características de los tipos de sólidos

	Metálico	Iónico	Molecular	Covalente
Partículas de la celda unitaria	Iones metálicos en “nube de electrones”	Aniones, cationes	Moléculas (o átomos)	Átomos
Fuerzas de interpartículas más potentes	Enlaces metálicos (debido a atracción entre cationes y electrones)	Electrostática	Dispersión, dipolo-dipolo o puentes de hidrógeno	Enlaces covalentes
Propiedades	De blandos a muy duros; buenos conductores del calor y electricidad; intervalo amplio de puntos de fusión (−39 a 3400 °C)	Duros; quebradizos; malos conductores del calor y electricidad; puntos de fusión elevados (400 a 3000 °C)	Blandos; malos conductores del calor y electricidad; puntos de fusión bajos (−272 a 400 °C)	Muy duros; malos conductores del calor y electricidad;* puntos de fusión elevados (1200 a 4000 °C)
Ejemplos	Li, K, Ca, Cu, Cr, Ni (metales)	NaCl, $CaBr_2$, K_2SO_4 (sales típicas)	CH_4 (metano), P_4, O_2, Ar, CO_2, H_2O, S_8	C (diamante), SiO_2 (cuarzo)

*Excepciones: el diamante es buen conductor del calor; el grafito es blando y es buen conductor de la electricidad.

A Esferas en el mismo plano, empaquetadas de la manera más compacta posible. Cada esfera está en contacto con otras seis esferas.

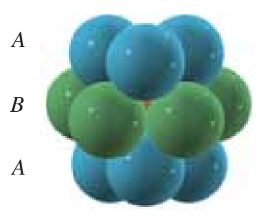


B Esferas en dos planos, empaquetadas de la manera más compacta posible. Todas las esferas representan átomos o iones *idénticos*; se utilizan colores distintos *sólo* para poder visualizar las capas. Los cristales reales tienen mucho más de dos planos. Cada esfera está en contacto con otras seis de su propia capa, tres en la capa arriba y tres en la capa debajo de ésta. Esto es, está en contacto con un total de 12 esferas (tiene un número de coordinación de 12).

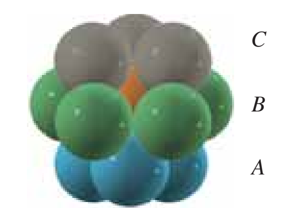
Figura 13.26

▶ El **número de coordinación** de una molécula o ion es el número de vecinos más cercanos en un cristal. El término tiene otra connotación en el estudio de la química de coordinación (sección 25.3).

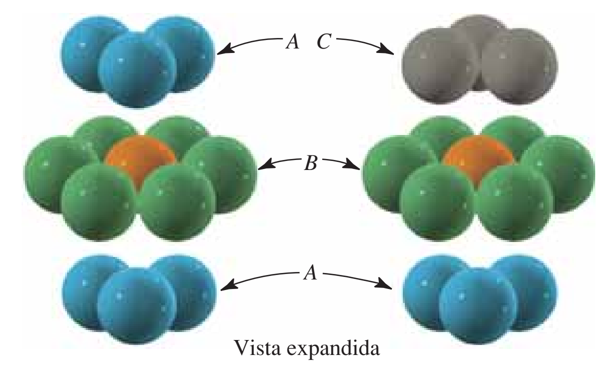
de depresiones de la segunda capa, de modo que las esferas de la primera y tercera capas no estén directamente arriba y abajo entre sí, resulta la estructura cúbica de empaquetamiento compacto, *ABCABCABC* . . . , (figura 13.27b). En las estructuras de empaquetamiento compacto, cada esfera tiene un *número de coordinación* de 12, o sea 12 vecinas próximas. En las estructuras de empaquetamiento compacto ideales, el 74% de un volumen dado se debe a las esferas y el 26% a espacio vacío. La estructura cúbica centrada en el cuerpo es menos eficiente en empaquetamiento; cada esfera sólo tiene ocho vecinas próximas, y hay más espacio vacío.



Estructura cristalina hexagonal de empaquetamiento compacto



Estructura cristalina cúbica de empaquetamiento compacto (centrada en la cara)



Vista expandida

▶ A fin de reducir al mínimo la cantidad de espacio "vacío" en una estructura, el empaquetamiento compacto de estado sólido más eficiente es el que más se adopta. Sin embargo, el tipo exacto de estructura cristalina puede variar según la forma y tamaño de los átomos, iones o moléculas que componen el sólido.

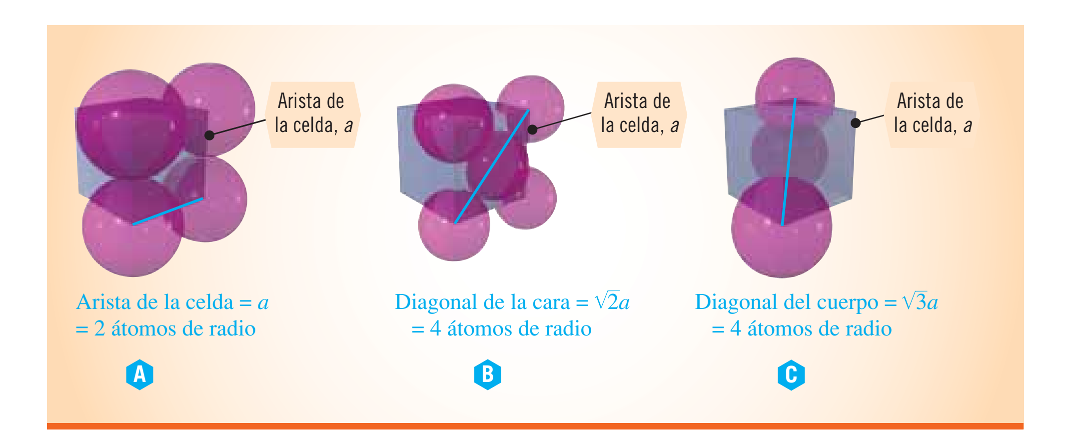
A En la estructura hexagonal de empaquetamiento compacto, la primera y tercera capas están orientadas en la misma dirección, en forma tal que cada átomo de la tercera capa (*A*) se encuentre directamente arriba de un átomo de la primera capa (*A*). Todas las esferas representan átomos o iones idénticos; se usan colores diferentes con el fin de ayudar a distinguir las capas.

B En la estructura cúbica de empaquetamiento compacto, la primera y la tercera capas están orientadas en dirección opuesta, de modo que no hay ningún átomo de la tercera capa (*C*) que se encuentre directamente arriba de un átomo de cualquiera de las dos primeras capas (*A* y *B*). Si la estructura se extiende en forma indefinida, en ambos casos cada átomo está rodeado por otros 12 átomos y tiene un número de coordinación de 12. Aunque en esta figura no se distingue con facilidad, la estructura cúbica de empaquetamiento compacto es cúbica centrada en la cara. Para ver esto se tendrían que incluir más átomos e inclinar el cúmulo resultante de átomos.

Figura 13.27 Existen dos estructuras cristalinas en las cuales los átomos están empaquetados de la manera más compacta posible. En los diagramas se muestran las estructuras expandidas para poner en claro la diferencia entre ellas.

Sugerencia para resolver problemas Ubicación de los vecinos más cercanos en cristales cúbicos

En cualquier estructura cristalina, la distancia de un átomo a uno de sus vecinos más próximos depende de la distribución de los átomos y del tamaño de la celda unitaria. En estructuras que sólo tienen un tipo de átomo, como la de los metales, los vecinos más cercanos de cada átomo pueden visualizarse de la siguiente manera. Recuerde que en una estructura cúbica la arista de la celda unitaria es *a*). En una estructura cúbica simple, los vecinos más cercanos se encuentran a lo largo de la arista de la celda *a*). En una estructura cúbica centrada en la cara, los vecinos más cercanos se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara *b*). En una estructura cúbica centrada en el cuerpo, aquellos se encuentran a lo largo de la diagonal del cuerpo *c*). Las relaciones que se acaban de describir sólo tienen validez en estructuras que se componen de un tipo de átomo único. En las demás estructuras, las relaciones son más complicadas.

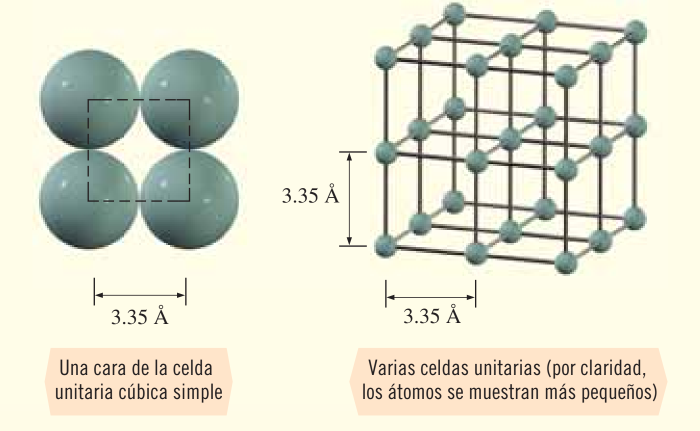


Ejemplo 13.8 Vecinos más cercanos

En la forma cúbica simple del polonio hay átomos de Po en los vértices de una celda unitaria cúbica simple cuya arista es de 3.35 Å. *a*) ¿Cuál es la distancia más corta entre los centros de los átomos de Po vecinos? *b*) ¿Cuántos vecinos más cercanos tiene cada átomo?

Estrategia

Se visualiza la celda cúbica simple.



Respuesta

a) En el dibujo de la izquierda se muestra una cara de la celda unitaria cúbica, con los átomos en contacto. El centro de los átomos vecinos más próximos esta separado por una arista de la celda unitaria, a la distancia de 3.35 A.

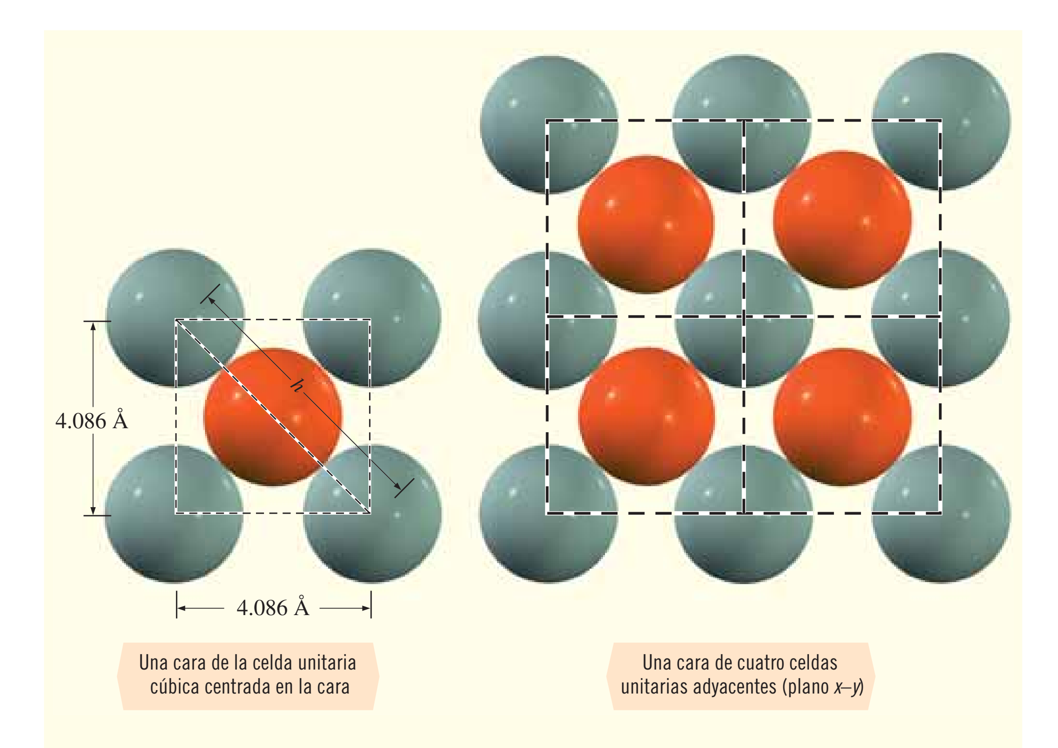
b) También se muestra una representación tridimensional de ocho celdas unitarias. Por claridad, en este dibujo los átomos se muestran más pequeños. Considere el átomo en el centro (en la intersección de las ocho celdas unitarias). Como puede advertirse, hay seis vecinos más cercanos a este átomo. Lo mismo es cierto para todo átomo de la estructura.

Ejemplo 13.9 Vecinos más cercanos

Los cristales de plata son cúbicos centrados en la cara, con una arista de celda de 4.086 Å. *a*) ¿Qué distancia hay entre los centros de los dos átomos de Ag más cercanos? *b*) ¿Cuál es el radio atómico de la plata en este cristal? *c*) ¿Cuántos vecinos más cercanos tiene cada átomo?

Estrategia

Se sigue el razonamiento del ejemplo 13.8, con la salvedad de que ahora los dos átomos más cercanos entre sí se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara.



► En esta imagen, todos los átomos son idénticos; se usan colores diferentes con el fin de ayudar a que la explicación sea más clara.

Respuesta

***a*)** En el dibujo izquierdo se muestra una celda unitaria cúbica centrada en la cara, con los átomos en contacto. Los átomos vecinos más cercanos son aquellos que se encuentran a lo largo de la diagonal de la cara del cubo, por lo que puede visualizarse que la cara se compone de dos triángulos isósceles rectos que comparten una hipotenusa común, h, y que tienen dos lados de longitud $a = 4.086$ Å. La hipotenusa es igual a *dos veces* la distancia de centro a centro. La hipotenusa puede calcularse por el teorema de Pitágoras, $h^2 = a^2 + a^2$. La longitud de la hipotenusa es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los catetos (lados).

$$h = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(4.086\text{Å})^2} = 5.778\ \text{Å}$$

La distancia entre los centros de átomos de plata adyacentes es la mitad de h, de modo que

$$\text{Distancia} = \frac{5.778\ \text{Å}}{2} = 2.889\ \text{Å}$$

***b*)** La longitud de la hipotenusa de la celda unitaria es igual a cuatro veces el radio del átomo de plata.

$$\text{Radio atómico} = \frac{5.778\ \text{Å}}{4} = 1.444\ \text{Å}$$

***c*)** Para ver el número de vecinos más cercanos, se expande el dibujo izquierdo incluyendo más celdas unitarias, como se muestra en el dibujo de la derecha. Suponga que este es el plano $x-y$. El átomo que se muestra en naranja tiene cuatro vecinos más cercanos en este plano. Hay cuatro vecinos más de estos en el plano $x-z$ (perpendicular al plano $x-y$), y otros cuatro vecinos más en el plano $y-z$ (también perpendicular al plano $x-y$). Esto da un total de 12 vecinos más cercanos (número de coordinación 12).

Ejemplo 13.10 Densidad y volumen de la celda

Mediante los datos del ejemplo 13.9, calcule la densidad de la plata metálica.

Estrategia

Primero se determina la masa de la celda unitaria, esto es, la masa de cuatro átomos de plata. La densidad de la celda unitaria y, por lo tanto, la de la plata, es su masa dividida entre su volumen.

Respuesta

$$\frac{?\text{ g de Ag por}}{\text{celda unitaria}} = \frac{4\text{ átomos de Ag}}{\text{celda unitaria}} \times \frac{1\text{ mol de Ag}}{6.022\times 10^{23}\text{ átomos de Ag}} \times \frac{107.87\text{ g de Ag}}{1\text{ mol de Ag}}$$

$$= 7.165\times 10^{-22}\text{ g de Ag/celda unitaria}$$

$$V_{\text{celda unitaria}} = (4.086\text{ Å})^3 = 68.22\text{ Å}^3 \times \left(\frac{10^{-8}\text{ cm}}{\text{Å}}\right)^3 = 6.822\times 10^{-23}\text{ cm}^3\text{/celda unitaria}$$

$$\text{Densidad} = \frac{7.165\times 10^{-22}\text{ g de Ag/celda unitaria}}{6.822\times 10^{-23}\text{ cm}^3\text{/celda unitaria}} = 10.50\text{ g/cm}^3$$

▶ En un manual se encuentra que la densidad de la plata es de 10.5 g/cm^3 a 20 °C.

Ahora debe resolver los ejercicios 90 y 92.

Los datos que se obtienen a partir de las estructuras cristalinas y los valores experimentales de densidad proporcionan información con la cual puede calcularse el valor del número de Avogadro. En el siguiente ejemplo se ilustran estos cálculos.

Ejemplo 13.11 Densidad, volumen de celda y número de Avogadro

El titanio cristaliza en forma de una celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo cuya longitud de arista es de 3.306 Å. La densidad del titanio es de 4.401 g/cm^3. Utilice estos datos para calcular el número de Avogadro.

Estrategia

Se relacionan la densidad y el volumen de la celda unitaria para obtener la masa total de una celda unitaria. Si se conoce el número de átomos por celda unitaria, puede conocerse la masa de un átomo. Si se compara esta masa con la masa atómica conocida, que es la masa de una mol (número de Avogadro) de átomos, puede evaluarse el número de Avogadro.

Respuesta

Primero se determina el volumen de la celda unitaria.

$$V_{\text{celda}} = (3.306\text{ Å})^3 = 36.13\text{ Å}^3$$

Ahora se hace la conversión de Å^3 en cm^3.

$$?\text{ cm}^3 = 36.13\text{ Å}^3 \times \left(\frac{10^{-8}\text{ cm}}{\text{Å}}\right)^3 = 3.613\times 10^{-23}\text{ cm}^3$$

La masa de la celda unitaria es su volumen multiplicado por la densidad observada.

$$\text{Masa de la celda unitaria} = 3.613\times 10^{-23}\text{ cm}^3 \times \frac{4.401\text{ g}}{\text{cm}^3} = 1.590\times 10^{-22}\text{ g}$$

La celda unitaria cccu tiene $8\times\frac{1}{8} + 1 = 2$ átomos de Ti, de modo que esto representa la masa de dos átomos de Ti. La masa de un solo átomo de Ti es de

$$\text{Masa de 1 átomo} = \frac{1.590\times 10^{-22}\text{ g}}{2\text{ átomos}} = 7.950\times 10^{-23}\text{ g/átomo}$$

A partir de la masa atómica conocida del Ti (47.88), se sabe que la masa de una mol de Ti es de 47.88 g/mol. El número de Avogadro representa el número de átomos por mol y puede calcularse como

$$N_{\text{Prom}} = \frac{47.88\ \text{g}}{\text{mol}} \times \frac{1\ \text{átomo}}{7.950 \times 10^{-23}\ \text{g}} = 6.023 \times 10^{23}\ \text{átomos/mol}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 96.

Sólidos iónicos

Casi todas las sales cristalizan como sólidos iónicos y estos iones ocupan la celda unitaria. El cloruro de sodio (figura 13.28) es un ejemplo. Muchas sales cristalizan en la distribución (cúbica centrada en la cara) del cloruro de sodio. Otros ejemplos son los haluros de Li^+, K^+ y Rb^+ y los óxidos y sulfuros $M^{2+}X^{2-}$ como MgO, CaO, CaS y MnO; otras dos estructuras iónicas comunes son las del cloruro de cesio, CsCl (red cúbica simple) y la blenda de zinc, ZnS (red cúbica centrada en la cara), que se muestran en la figura 13.29. Entre las sales isomorfas con la estructura del CsCl se encuentran CsBr, CsI, NH_4Cl, TlCl, TlBr y TlI. Los sulfuros de Be^{2+}, Cd^{2+} y Hg^{2+}, junto con el CuBr, CuI, AgI y ZnO, son isomorfas con la estructura de la blenda de zinc (figura 13.29c).

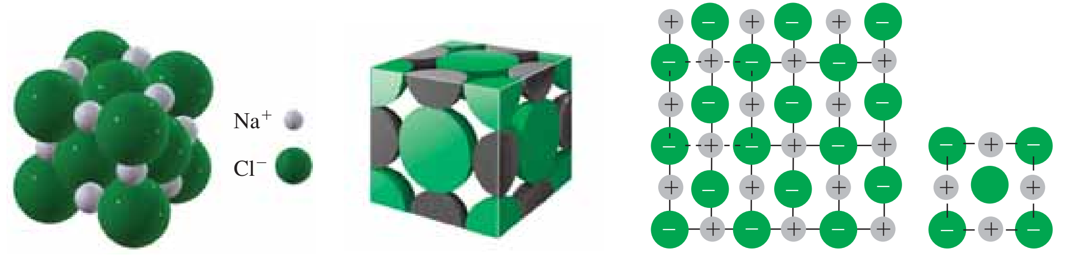
Los sólidos iónicos suelen ser malos conductores del calor y la electricidad. Sin embargo, los compuestos iónicos líquidos (fundidos) son excelentes conductores de la electricidad debido a la libertad de movimiento de sus iones.

En cierto tipo de sólidos, entre ellos los cristales iónicos, además de las partículas que se encuentran en los vértices de la celda unitaria hay otras *diferentes* que ocupan posiciones distintas dentro en la celda unitaria. Por ejemplo, en la celda unitaria cúbica centrada en la cara del cloruro de sodio puede advertirse que hay iones cloruro en los vértices y en medio de las caras; los iones sodio se encuentran en las aristas entre los iones cloruro y en el centro (véanse las figuras 13.28 y 13.29b). Por lo tanto, la celda unitaria del NaCl contiene lo siguiente.

$$Cl^- \quad \begin{pmatrix}\text{ocho en}\\ \text{los vértices}\\ (8 \times \frac{1}{8})\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{seis en medio}\\ \text{de las caras}\\ (6 \times \frac{1}{2})\end{pmatrix} = 1 + 3 = 4 \text{ iones } Cl^- / \text{ celda unitaria}$$

$$Na^+ \quad \begin{pmatrix}\text{doce en los}\\ \text{vértices}\\ (12 \times \frac{1}{4})\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{1 en el}\\ \text{centro}\\ 1\end{pmatrix} = 3 + 1 = 4 \text{ iones } Na^+ / \text{ celda unitaria}$$

La celda unitaria tiene igual número de iones Na^+ y Cl^-, como lo requiere su fórmula química. En forma alternativa, puede trasladarse la mitad de la longitud de la celda unitaria en cualquier



A Una celda unitaria de la estructura cristalina del cloruro de sodio.

B Representación de la celda unitaria del cloruro de sodio que indica el tamaño relativo de los iones Na^+ y Cl^-, así como la manera en que las celdas unitarias comparten los iones. Las celdas unitarias comparten las partículas de los vértices, aristas y caras de las celdas unitarias. Recuerde que en el centro del cubo hay un ion sodio más.

C Sección transversal de la estructura del NaCl, en la que se muestra el patrón repetitivo de su celda unitaria a la derecha.

Figura 13.28 Algunas representaciones de la estructura cristalina del cloruro de sodio, NaCl. Los iones sodio se muestran en gris y los iones cloruro en verde.

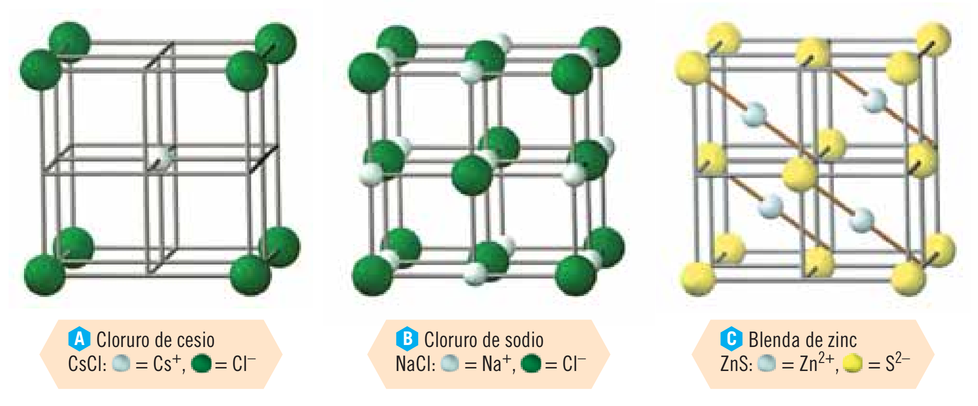


Figura 13.29 Estructura cristalina de algunos compuestos iónicos de tipo MX. Los círculos grises representan a los cationes; se muestra una celda unitaria de cada estructura. *a*) La estructura del cloruro de cesio, CsCl, es cúbica simple. *No* es centrada en el cuerpo, porque el punto del centro de la celda (Cs^+, gris) no es igual que el punto del vértice de la celda (Cl^-, verde). *b*) El cloruro de sodio, NaCl, es cúbico centrado en la cara. *c*) La blenda de zinc, ZnS, es cúbica centrada en la cara, con cuatro iones Zn^{2+} (gris) y cuatro iones S^{2-} (amarillo) por celda unitaria. Los iones Zn^{2+} se relacionan mediante la misma traslación que los iones S^{2-}.

dirección axial en la red y visualizar la celda unitaria en la cual los iones sodio y cloruro han intercambiado posiciones. Este intercambio no siempre es posible; puede confirmarse que esta descripción alternativa también da cuatro iones cloruro y cuatro iones sodio por celda unitaria.

Los radios iónicos como los de la figura 6.4 y los de la tabla 14.1 se obtuvieron mediante determinaciones cristalográficas de rayos X de las dimensiones de la celda unitaria, considerando que los iones adyacentes están en contacto entre sí.

Ejemplo 13.12 Radio iónico a partir de datos cristalográficos

El bromuro de litio, LiBr, cristaliza en la estructura cúbica centrada en la cara del NaCl con una longitud de la arista de la celda unitaria $a = b = c = 5.501$ Å. Considere que los iones Br^- de los vértices de la celda unitaria están en contacto con los del centro de las caras. Determine el radio iónico del ion Br^-. En la figura 13.30 se dibuja una cara de la celda unitaria.

Estrategia

Puede visualizarse que la cara se compone de dos triángulos isósceles rectos que comparten la hipotenusa común h y que la longitud de los lados a es de 5.501 Å; la hipotenusa es igual a cuatro veces el radio del ion bromuro $h = 4r_{Br^-}$.

Respuesta

La hipotenusa puede calcularse por el teorema de Pitágoras, $h^2 = a^2 + a^2$. La longitud de la hipotenusa es igual a la raíz cuadrada de la suma de los cuadrados de los lados (catetos).

$$h = \sqrt{a^2 + a^2} = \sqrt{2a^2} = \sqrt{2(5.501\ \text{Å})^2} = 7.780\ \text{Å}$$

El radio del ion bromuro es un cuarto de h; así

$$r_{Br^-} = \frac{7.780}{4} = 1.945\ \text{Å}$$

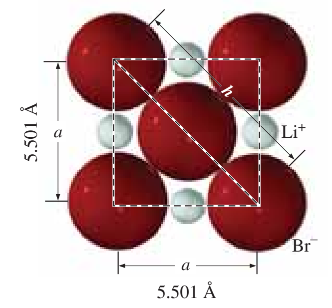


Figura 13.30 Una cara de la celda unitaria cúbica centrada en la cara del bromuro de litio (ejemplo 13.12).

Ejemplo 13.13 Radio iónico a partir de datos cristalográficos

Utilice los datos del ejemplo 13.12. Calcule el radio iónico del Li^+ en LiBr y suponga que hay contacto catión-anión a lo largo de una arista de la celda unitaria.

Estrategia

La longitud de la arista, $a = 5.501$ Å, es dos veces el radio del ion Br^- más dos veces el radio del ion Li^+. Por el ejemplo 13.12, se sabe que el radio del ion Br^- es de 1.945 Å.

Respuesta

$$5.501\ \text{Å} = 2r_{\text{Br}^-} + 2r_{\text{Li}^+}$$

$$2r_{\text{Li}^+} = 5.501\ \text{Å} - 2(1.945\ \text{Å}) = 1.611\ \text{Å}$$

$$r_{\text{Li}^+} = 0.806\ \text{Å}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 88.

El valor del radio del Br^- de 1.945 Å que se calculó en el ejemplo 13.12 es un poco diferente del valor de 1.82 Å que aparece en la figura 5.4; el valor del radio del Li^+ de 0.806 Å del ejemplo 13.13 también es un poco diferente del valor de 0.90 Å de la misma figura. Debe recordarse que el valor tabulado en la figura 5.4 es el valor *promedio* que se obtiene a partir de un gran número de estructuras cristalinas de compuestos que tienen el ion especificado. En los cálculos del radio iónico es común suponer que existe contacto anión-anión, pero esta suposición no siempre es cierta; por lo tanto, los valores calculados varían según la estructura y no debe hacerse mucho énfasis en un valor de un radio iónico que se obtuvo en la determinación de una *sola* estructura. A continuación se verá que se presentan algunas dificultades en la determinación de valores precisos del radio iónico, pero pueden surgir dificultades semejantes en la determinación del radio atómico a partir de sólidos covalentes y moleculares o del radio metálico a partir de metales sólidos.

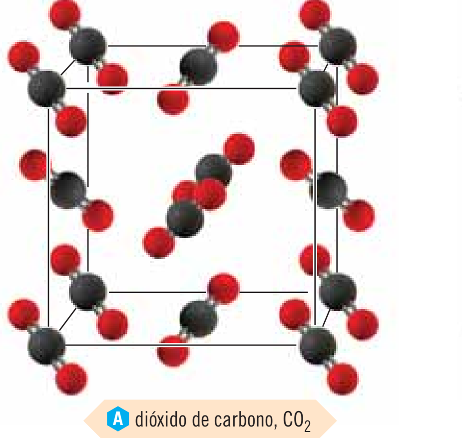
Sólidos moleculares

Las posiciones reticulares que describen a las celdas unitarias de sólidos moleculares representan moléculas o elementos monoatómicos (a los que algunas veces se les llama moléculas monoatómicas). En la figura 13.31 se muestra la celda unitaria de dos cristales moleculares sencillos. Aunque los enlaces *en* las moléculas son covalentes y fuertes, las fuerzas de atracción *entre* las moléculas son mucho más débiles. La variación va desde puentes de hidrógeno e interacciones débiles dipolo-dipolo de moléculas polares como el H_2O y SO_2 hasta fuerzas de dispersión muy débiles de moléculas no polares simétricas como las de CH_4, CO_2 y O_2 y elementos monoatómicos como los gases nobles. Debido a las fuerzas de atracción intermolecular débiles, las moléculas pueden desplazarse con facilidad. Por esta razón, los sólidos moleculares suelen ser sustancias blandas con puntos de fusión bajos. Debido a que en condiciones ordinarias los electrones no se mueven de una molécula a otra, los sólidos moleculares son malos conductores de la electricidad y buenos aislantes.

▶ Las fuerzas de dispersión también están presentes en moléculas polares.

Sólidos covalentes

Los sólidos covalentes (o "sólidos reticulares") pueden considerarse como moléculas gigantes que se componen de átomos unidos por enlaces covalentes en una red cristalina rígida extendida. El diamante (una forma cristalina del carbono) y el cuarzo son ejemplos de sólidos covalentes


A dióxido de carbono, CO_2

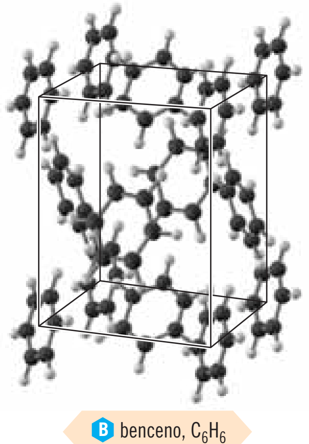
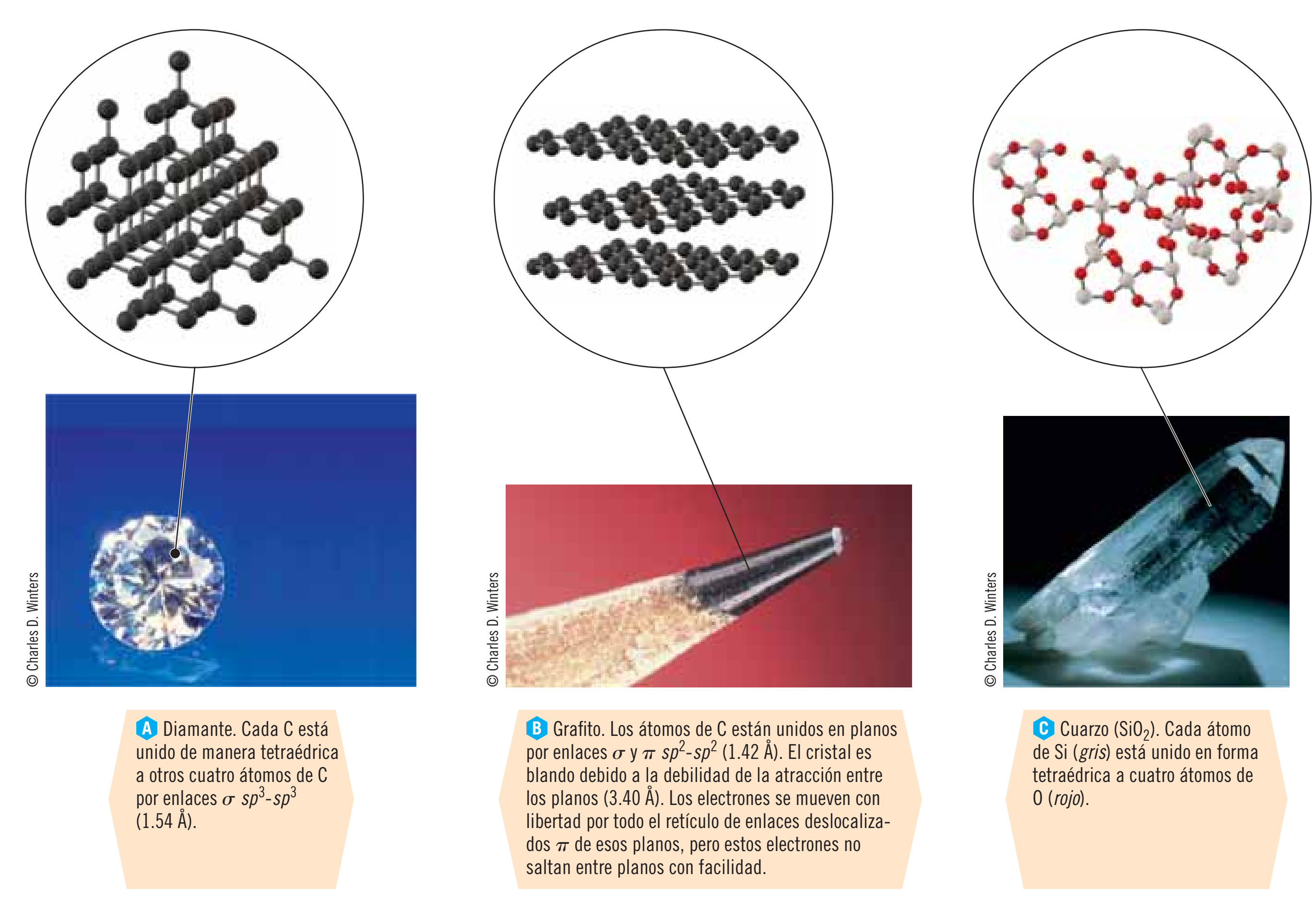

B benceno, C_6H_6

Figura 13.31 La distribución del empaquetamiento de un cristal molecular depende de la forma de la molécula, así como de las interacciones electrostáticas de todas las regiones con exceso de carga positiva y negativa de la molécula. Aquí se muestra la distribución de algunos cristales moleculares.



A Diamante. Cada C está unido de manera tetraédrica a otros cuatro átomos de C por enlaces σ sp^3-sp^3 (1.54 Å).

B Grafito. Los átomos de C están unidos en planos por enlaces σ y π sp^2-sp^2 (1.42 Å). El cristal es blando debido a la debilidad de la atracción entre los planos (3.40 Å). Los electrones se mueven con libertad por todo el retículo de enlaces deslocalizados π de esos planos, pero estos electrones no saltan entre planos con facilidad.

C Cuarzo (SiO_2). Cada átomo de Si (*gris*) está unido en forma tetraédrica a cuatro átomos de O (*rojo*).

Figura 13.32 Porción de la distribución atómica de tres sólidos covalentes.

(figura 13.32). Debido a su estructura rígida unida por enlaces muy fuertes, *casi todos* los sólidos covalentes son muy duros y funden a temperatura elevada. A causa de que los electrones están localizados en los enlaces covalentes, no tienen libertad de movimiento; por consiguiente, los sólidos covalentes *suelen ser* malos conductores térmicos y de la electricidad a temperatura ordinaria. (No obstante, el diamante es buen conductor del calor; los joyeros usan esta propiedad para distinguir los diamantes de las imitaciones.)

Una excepción importante de esta generalización sobre las propiedades es el *grafito*, una forma alotrópica del carbono. El grafito posee una estructura laminar, como se muestra en la figura 13.32b. La superposición de la red extendida de electrones π en cada plano hace que el grafito sea un conductor excelente. La atracción muy débil entre las capas les permite deslizarse una sobre otra con facilidad. El grafito se usa como lubricante, como aditivo en aceite de motores y en el lápiz "plomo" (combinado con arcilla y otros materiales de relleno para regular la dureza).

▶ Es interesante advertir que estos dos alótropos del carbono corresponden a una sustancia muy dura y a una sustancia muy blanda, las cuales sólo difieren en la distribución y enlaces de los átomos de C.

13.17 Teoría de las bandas en metales

Como se describió en la sección anterior, casi todos los metales cristalizan en estructuras de empaquetamiento compacto. La capacidad de los metales para conducir la electricidad y el calor se debe a las interacciones electrónicas fuertes de un átomo con sus 8 a 12 vecinos más cercanos. De entrada, esto puede ser sorprendente si se recuerda que cada átomo metálico de los grupos 1A y 2A sólo tiene uno o dos electrones de valencia disponibles para formar enlaces, los cuales son muy pocos para participar en enlaces localizados entre éste y sus vecinos más cercanos.

El enlace entre metales recibe el nombre de **enlace metálico** y resulta de las atracciones eléctricas entre los iones metálicos con carga positiva y los electrones móviles y deslocalizados que pertenecen al cristal como un todo. Las propiedades asociadas con los metales (lustre

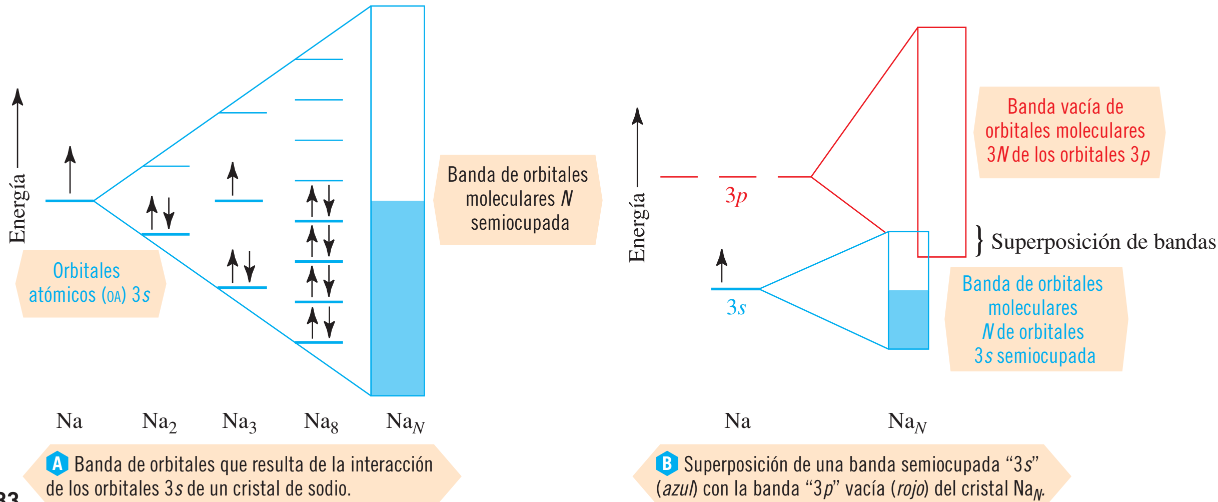


Figura 13.33 A Banda de orbitales que resulta de la interacción de los orbitales 3*s* de un cristal de sodio. B Superposición de una banda semiocupada "3*s*" (*azul*) con la banda "3*p*" vacía (*rojo*) del cristal Na_N.

Los metales pueden moldearse en muchas formas debido a su maleabilidad y ductilidad.

▶ Los metales alcalinos son los del grupo 1A; los metales alcalinotérreos son los del grupo 2A.

metálico, gran conductividad térmica y eléctrica, etcétera) pueden explicarse mediante la **teoría de las bandas** de los metales que se describirá a continuación.

La interacción de superposición de dos orbitales atómicos, por decir de los orbitales 3*s* de dos átomos de sodio, genera dos orbitales moleculares, un orbital enlazante y un orbital antienlazante (capítulo 9). Si interactúan *N* orbitales atómicos, se forman *N* orbitales moleculares. Por ejemplo, en un cristal metálico simple que contiene una mol de átomos de sodio, la interacción (superposición) de 6.022×10^{23} orbitales atómicos 3*s*, produce 6.022×10^{23} orbitales moleculares. Los átomos interactúan con más fuerza con átomos vecinos que con átomos que están más alejados. La energía que separa a los orbitales moleculares enlazantes y antienlazantes que resultan de dos orbitales atómicos dados disminuye conforme la superposición de los orbitales atómicos disminuye (capítulo 9). Las interacciones entre la mol de átomos de Na da lugar a una serie de orbitales moleculares con espaciamiento mínimo (de manera formal, σ_{3s} y σ^*_{3s}). Estos constituyen una **banda** de orbitales casi continua que pertenece al cristal como un todo. Una mol de átomos de Na contribuye con 6.022×10^{23} electrones de valencia (figura 13.33a), de modo que los 6.022×10^{23} orbitales de la banda están llenos a la mitad (o semiocupados).

La capacidad del Na metálico para conducir la electricidad se debe a la habilidad de cualquiera de los electrones de más alta energía en la banda "3*s*" para saltar a un orbital vacío con energía un poco mayor en la misma banda cuando se aplica un campo eléctrico. El flujo neto de electrones resultante a través del cristal sigue la dirección del campo aplicado.

Los orbitales atómicos vacíos 3*p* de los átomos de sodio también interactúan para formar una banda amplia de $3 \times 6.022 \times 10^{23}$ orbitales. Los orbitales atómicos 3*s* y 3*p* son casi de la misma energía, por lo que las bandas en forma de abanico de los orbitales moleculares se superponen, como se muestra en la figura 13.33b. Las dos bandas superpuestas tienen $4 \times 6.022 \times 10^{23}$ orbitales y sólo 6.022×10^{23} electrones. Debido a que un orbital puede alojar a dos electrones, en la combinación restante de las bandas 3*s* y 3*p* sólo se ocupa una octava parte de ellas.

La superposición de las bandas "3*s*" y "3*p*" no es necesaria para explicar la habilidad del sodio o de cualquier otro metal del grupo 1A para conducir la electricidad, pues la banda "3*s*" semiocupada es suficiente para hacerlo; sin embargo, en el caso de los metales del grupo 2A esta superposición es importante. Considere un cristal de magnesio como ejemplo. El orbital atómico 3*s* de un átomo aislado de Mg está ocupado con dos electrones, así que sin esta superposición la banda "3*s*" del cristal de Mg también está ocupada. El Mg es un buen conductor a temperatura ambiente porque sus electrones de energía más alta son capaces de moverse con facilidad en los orbitales vacíos de la banda "3*p*" (figura 13.34).

Según la teoría de las bandas, los electrones de energía más alta de los cristales metálicos ocupan ya sea una banda parcialmente llena o una banda ocupada que se superpone con una banda vacía. Una banda dentro de la cual (o hacia la cual) se desplazan electrones para permitir la conductividad eléctrica recibe el nombre de **banda de conducción**. La conductividad eléctrica de un metal disminuye conforme aumenta la temperatura. El incremento de temperatura provoca la agitación térmica de los iones metálicos, lo cual impide el flujo de electrones cuando se aplica un campo eléctrico.

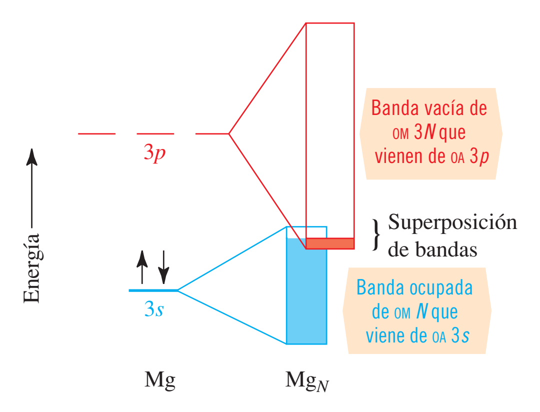


Figura 13.34 Superposición de una banda ocupada "3s" (*azul*) con una banda vacía "3p" de un cristal de Mg_N. Los electrones de energía más alta son capaces de desplazarse a la banda "3p" (*rojo*) como resultado de esta superposición. Ahora existen orbitales vacíos inmediatamente arriba de los orbitales ocupados, lo cual lleva a la conductividad.

Los no metales cristalinos, como el diamante y el fósforo, son **aislantes** (no conducen la electricidad). La razón es que sus electrones de energía más alta ocupan bandas ocupadas de orbitales moleculares que están separadas de la banda vacía más baja (banda de conducción) por una diferencia de energía llamada **espacio de banda** (E_e). En un aislante, este espacio de banda es una diferencia energética demasiado grande para que salten los electrones y lleguen a la banda de conducción (figura 13.35). Muchos sólidos iónicos también son aislantes, pero son buenos conductores cuando están en estado fundido (líquido).

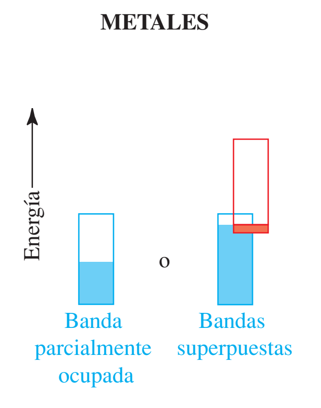
Varias muestras de silicio elemental. El círculo de la parte inferior derecha es un disco de silicio ultrapuro en el cual se han grabado muchos circuitos electrónicos.

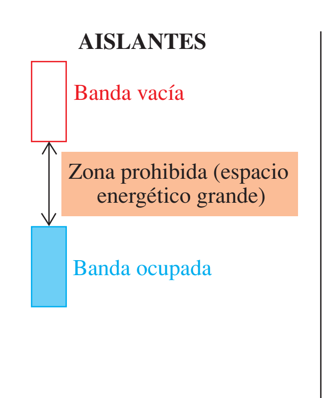
Los elementos que son **semiconductores** tienen bandas ocupadas que se encuentran apenas un poco abajo de las bandas vacías pero no se superponen con ellas. No conducen la electricidad a baja temperatura; sin embargo, un pequeño aumento de temperatura es suficiente para excitar a algunos electrones de alta energía y llevarlos a la banda de conducción vacía.

Ahora se hará un resumen de algunas de las propiedades físicas de los metales en términos de la teoría de las bandas del enlace metálico.

1. Acaba de explicarse la *capacidad de los metales para conducir la electricidad*.
2. Los metales también *conducen el calor* y pueden absorber calor cuando sus electrones se excitan térmicamente y ocupan orbitales vacíos que residen abajo de una banda de conducción. El proceso inverso ocurre con desprendimiento de calor.
3. Los metales tienen *apariencia lustrosa* debido a que los electrones móviles pueden absorber un intervalo amplio de longitudes de onda de energía radiante cuando saltan a niveles de energía más altos; entonces emiten fotones de luz visible y regresan a niveles más bajos de la banda de conducción.
4. Los metales son *maleables o dúctiles* (o ambos). Un cristal de un metal se deforma con facilidad cuando se somete a tensión mecánica. Todos los iones metálicos son idénticos y forman parte de un "mar de electrones". Conforme se rompen enlaces, rápidamente se forman nuevos con iones metálicos adyacentes. Las características de la distribución no cambian, y el entorno de cada ion metálico permanece intacto antes y después de la deformación (figura 13.36). La ruptura de enlaces comprende la promoción de electrones a niveles de energía más altos. La formación de enlaces conlleva el regreso de los electrones a su nivel energético original.

▶ Una sustancia *maleable* puede laminarse o moldearse en hojas y una sustancia *dúctil* puede convertirse en alambre. El oro es el metal más maleable que se conoce.





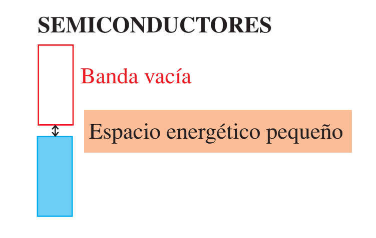


Figura 13.35 Distinción entre metales, aislantes y semiconductores. En cada caso, un área clara representa una banda de conducción.

Semiconductores

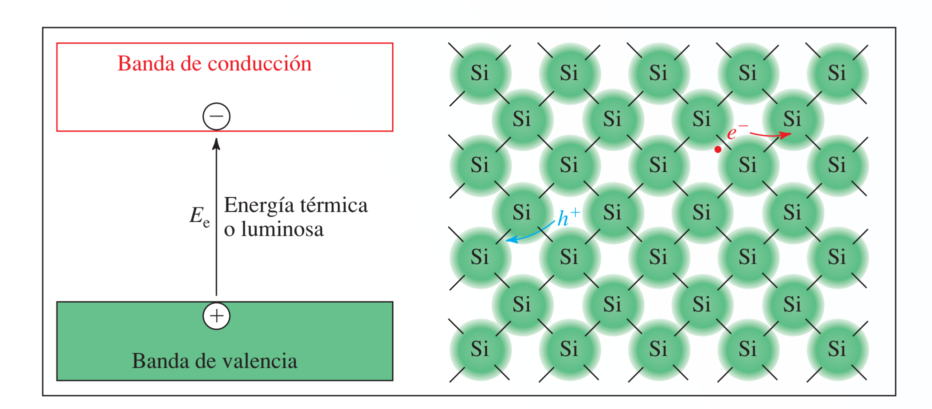
Un **semiconductor** es un elemento o compuesto con bandas ocupadas que están ligeramente por debajo de las bandas vacías pero no se superponen con ellas. La diferencia entre un aislante y un semiconductor sólo es el tamaño del espacio de energía y no existe una distinción clara entre ambos. Un semiconductor *intrínseco* (esto es, un semiconductor en forma pura) es más mal conductor de electricidad que un metal porque, para que un semiconductor pueda conducirla, los electrones deben excitarse desde los orbitales enlazantes de la *banda de valencia ocupada* a la *banda de conducción vacía*. En la figura *a*) se muestra cómo sucede esto. Un electrón que recibe una energía de excitación mayor o igual a la energía del **espacio de banda** (E_e) entra a la banda de conducción y deja un *hueco* con carga positiva (h^+, la ausencia de un electrón enlazante) en la banda de valencia. El electrón y el hueco residen en orbitales *deslocalizados* y ambos pueden desplazarse en un campo eléctrico, tanto como los electrones se mueven en un metal. (Los huecos se trasladan cuando un electrón de un orbital vecino se desplaza para llenar el hueco, con lo cual se crea un nuevo hueco en el orbital vecino.) Los electrones y los huecos se mueven en dirección opuesta en un campo eléctrico.

El silicio, un semiconductor de gran importancia en electrónica, tiene un espacio de banda de 1.94×10^{-22} kJ o 1.21 *electronvolt* (eV). Esta es la energía que se necesita para crear un electrón y un hueco o, dicho de otra manera, la energía que se necesita para romper un enlace Si — Si. Esta energía puede suministrarse ya sea por medios térmicos o bien usando luz con una energía del fotón mayor que el espacio de banda. Para excitar una *mol* de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción se necesita una energía de

$$\frac{6.022 \times 10^{23} \text{ electrones}}{\text{mol}} \times \frac{1.94 \times 10^{-22} \text{ kJ}}{\text{electrón}} = 117 \text{ kJ/mol}$$

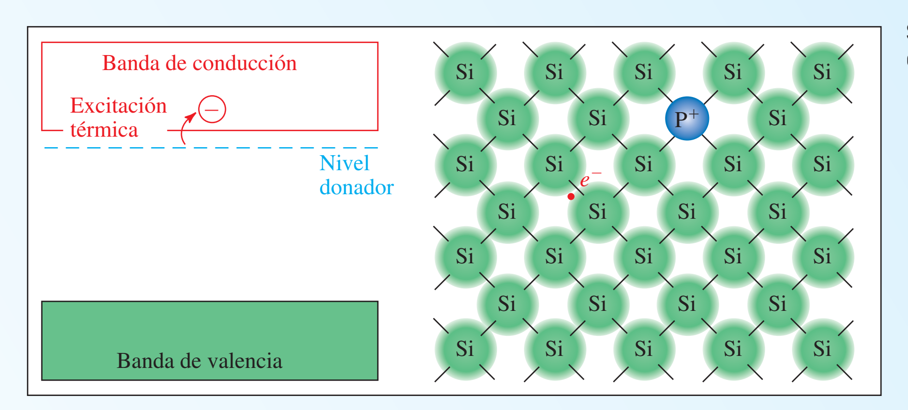
En el caso del silicio, se necesita una gran cantidad de energía, de modo que hay unos cuantos electrones y huecos móviles: aproximadamente un electrón en un trillón (1 en 10^{12}) está excitado térmicamente a temperatura ambiente. Por lo tanto, la conductividad del silicio puro es casi 10^{11} veces menor que la alta conductividad de metales como la plata. El número de electrones que se excita por medios térmicos es proporcional a $e^{-E_e/2RT}$. El incremento de temperatura o la disminución de energía del espacio de banda conllevan una mayor conductividad de un semiconductor intrínseco. La conductividad de aislantes como el diamante y el dióxido de silicio (cuarzo), con valores de E_e muy grandes, es de 10^{15} a 10^{20} veces más baja que la de casi todos los metales.

La conductividad eléctrica de un semiconductor puede incrementarse de manera sustancial adulterándolo (*dopándolo*) con impurezas; por ejemplo, el silicio, un elemento del grupo 4A, puede impurificarse por adición de cantidades pequeñas de un elemento del grupo 5A, como el fósforo, o de un elemento del grupo 3A, como el boro. En la figura *b*) se muestra el efecto de sustituir el silicio por fósforo en la estructura cristalina (la estructura del silicio es igual a la del diamante, figura 13.31a). Existen orbitales de la banda de valencia exactamente suficientes para acomodar cuatro de los electrones de valencia del átomo de fósforo; sin embargo, un átomo de fósforo tiene un electrón más (y un protón más en su núcleo) que el de silicio. El quinto electrón entra a un orbital de mayor energía que se localiza en el retículo cerca del átomo de fósforo. La energía de este orbital, llamado *nivel donador*, está justo debajo de la banda de conducción, dentro del espacio de energía. En este orbital, un electrón puede volverse *deslocalizado* con facilidad cuando una cantidad pequeña de energía térmica lo promueve a ocupar la banda de conducción. Debido a que el silicio dopado con fósforo tiene portadores móviles con carga *negativa* (electrones), se dice que tiene dopaje *tipo n*. La impurificación de un cristal de silicio con boro produce un efecto parecido, pero opuesto. Cada átomo de boro aporta sólo tres electrones de valencia a los orbitales enlazantes de la banda de valencia y, por lo tanto, cerca del átomo de boro se localiza un *hueco*. La energía térmica es suficiente para separar del hueco al átomo de boro con carga negativa, lo cual provoca la deslocalización del hueco. En este caso, los portadores de



A Generación de par electrón–hueco en el silicio, un semiconductor intrínseco; por tener carga opuesta, el electrón (e^-) y el hueco (h^+) se mueven en dirección opuesta en un campo eléctrico.

Semiconductor y efecto de las propiedades de conducción de la impurificación tipo-*n*.



Semiconductor y efecto de las propiedades de conducción de la impurificación tipo-*n*.

B Dopaje tipo-*n* del silicio con fósforo. El electrón extra de valencia del fósforo se excita, por medios térmicos, hacia la banda de conducción, con lo cual queda una carga positiva fija en el átomo de fósforo.

carga son los huecos, que son *positivos*, y el cristal tiene dopaje tipo−*p*. Tanto en el dopaje *tipo−n* como en el *tipo−p* resulta suficiente una concentración de dopantes en extremo pequeña (como de 1 parte por mil millones) para causar un aumento significativo de conductividad; por esta razón, se requiere mucho esfuerzo para la purificación de los semiconductores que se emplean en los dispositivos electrónicos.

© R. E. Davis

La energía del espacio de banda E_e determina el color de los semiconductores. Sólo pueden absorberse fotones con energía mayor que la de E_e. Mediante la fórmula de radiación de Planck ($E = hn$) y $\lambda\nu = c$, se calcula que la longitud de onda, λ, de un fotón que se absorbe debe ser menor que hc/E_e. El arseniuro de galio (GaAs; $E_e = 1.4$ eV) absorbe fotones de longitudes de onda más corta que 890 nm, las cuales se encuentran cerca de la región infrarroja. Debido a que el arseniuro de galio absorbe todas las longitudes de onda de la luz visible, su aspecto es negro a la vista. El óxido férrico (Fe2O3; $E_e = 2.2$ eV) absorbe luz de longitudes de onda más cortas que 570 nm; éste absorbe tanto luz amarilla como azul y, por lo tanto, su apariencia es roja. El sulfuro de cadmio (CdS; $E_e = 2.6$ eV), el cual absorbe luz azul ($\lambda \leq 470$ nm), se ve amarillo. El titanato de estroncio (SrTiO3; $E_e = 3.2$ eV) sólo absorbe en la región ultravioleta ($\lambda \leq 390$ nm). Se ve blanco porque sus partículas finas reflejan la luz visible de todos los colores.

Aun en un semiconductor dopado, existen tanto electrones como huecos móviles, aunque predomina un tipo de portador. Por ejemplo, en un semiconductor dopado con arsénico (dopaje tipo−*n*), la concentración de electrones móviles es un poco menor que la concentración de átomos de arsénico (de ordinario expresada en términos de átomos/cm^3) y la concentración de huecos es extremadamente baja. De manera curiosa, la concentración de electrones y huecos siempre sigue una expresión de equilibrio por completo análoga a la de autodisociación del agua en iones H^+ y OH^- (capítulo 18); esta es

$$[e^-][h^+] = K_{eq}$$

donde la constante de equilibrio, K_{eq}, sólo depende de la identidad del semiconductor y de la temperatura absoluta. Para el silicio a temperatura ambiente, $K_{eq} = 4.9 \times 10^{19}$ portadores^2/cm^6.

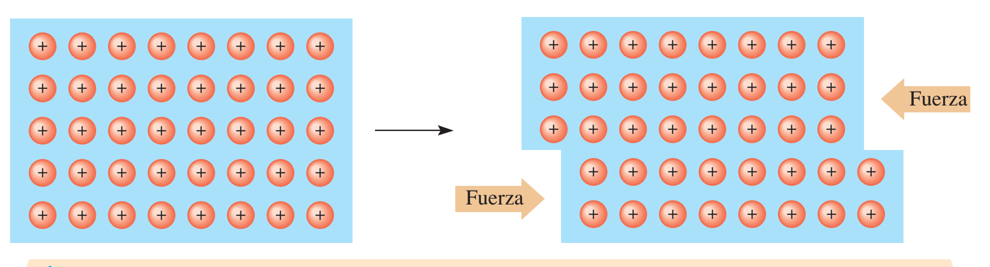
Los semiconductores dopados son de suma importancia en aplicaciones electrónicas. Se forma una *unión p−n* por acoplamiento de semiconductores tipo−*n* y tipo−*p*. En la unión se combinan electrones y huecos, los cuales se aniquilan entre sí y dejan átomos dopantes con carga positiva y negativa en lados opuestos. La distribución desigual de carga en los dos lados de la unión hace que se desarrolle un campo eléctrico y dé lugar a una rectificación de corriente (mediante la aplicación de un voltaje pequeño, los electrones sólo pueden fluir del lado *p* al lado *n* de la unión; los huecos sólo fluyen en sentido inverso). Los dispositivos como los *diodos* y *transistores*, los cuales constituyen la base de casi todos los circuitos electrónicos analógicos y digitales, se componen de uniones *p−n*.

Profesor Thomas A. Mallouk

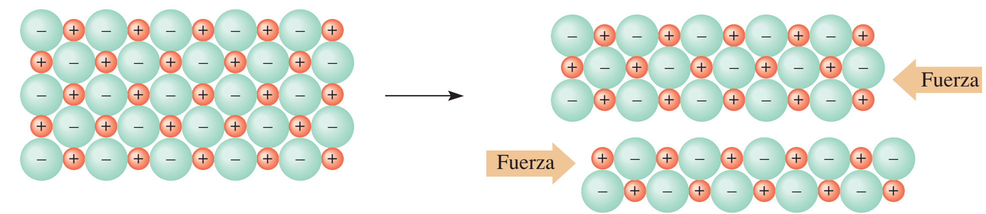
Penn State University

© Charles D. Winters

Un cristal puede partirse en cristales más pequeños cuya apariencia es igual a la del cristal más grande.



A En un metal, los iones metálicos con carga positiva están inmersos en una "nube de electrones" deslocalizados. Cuando el metal se somete a una distorsión (p. ej., laminarse en hojas o formar alambres), el entorno que circunda a los átomos metálicos se conserva casi igual y no aparecen nuevas fuerzas de repulsión; esto explica por qué las hojas de metal y los alambres permanecen intactos.



B Sin embargo, cuando un cristal iónico se somete a un esfuerzo que provoque un deslizamiento a lo largo de un plano, el incremento de las fuerzas de repulsión entre iones con carga igual hace que el cristal se rompa o se parta a lo largo de un plano cristalino.

Figura 13.36

TÉRMINOS CLAVE

Acción capilar Ascenso de un líquido por el interior de un tubo de diámetro pequeño donde las fuerzas de adhesión superan a las fuerzas de cohesión, o la depresión de la superficie de un líquido cuando las fuerzas de cohesión superan a las de adhesión.

Aislante Mal conductor del calor y la electricidad.

Alótropos Formas diferentes de un elemento en el mismo estado físico.

Banda Serie de orbitales moleculares casi continua con espaciamiento muy estrecho que pertenecen a un material como un todo.

Banda de conducción Banda ocupada de manera parcial o banda de niveles de energía vacíos apenas de mayor energía que una banda ocupada; banda en la cual o hacia la cual deben promoverse electrones para hacer que ocurra la conducción eléctrica en un sólido.

Calor de condensación Cantidad de calor que debe eliminarse de una cantidad específica de un vapor en su punto de condensación para condensar el vapor sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de condensación*.

Calor de fusión Cantidad de calor que se necesita para fundir una cantidad específica de un sólido en su punto de fusión sin cambio de temperatura; por lo común se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de fusión*.

Calor de solidificación Cantidad de calor que debe eliminarse de una cantidad específica de un líquido en su punto de congelación para congelar el líquido sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de solidificación*.

Calor de vaporización Cantidad de calor que se necesita para vaporizar una cantidad específica de un líquido en su punto de ebullición sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en J/g o kJ/mol; en el último caso recibe el nombre de *calor molar de vaporización*.

Calor específico Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de una cantidad específica de una sustancia un grado Celsius sin cambio de estado. Por lo común se expresa en J/g · °C. Véase *Capacidad calorífica molar*.

Calor molar de condensación Cantidad de calor que debe eliminarse de una mol de vapor en su punto de condensación sin cambio de temperatura; de ordinario se expresa en kJ/mol. Véase *Calor de condensación*

Calor molar de fusión Cantidad de calor que se requiere para fundir una mol de sólido en su punto de fusión sin cambio de temperatura; suele expresarse en kJ/mol. Véase *Calor de fusión*.

Calor molar de vaporización Cantidad de calor que se requiere para vaporizar una mol de un líquido en su punto de ebullición sin cambio de temperatura; suele expresarse en kJ/mol. Véase *Calor de vaporización*.

Capacidad calorífica molar Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de una mol de sustancia un grado Celsius sin cambio de estado; de ordinario se expresa en kJ/mol · °C. Véase *Calor específico*.

Celda unitaria Unidad repetitiva más pequeña que muestra todas las características estructurales de un cristal.

Condensación El proceso por el cual un gas o vapor se vuelven líquidos; licuefacción.

Deposición Solidificación directa de un vapor por enfriamiento; proceso inverso al de sublimación.

Destilación Separación de una mezcla líquida en sus componentes con base en la diferencia de sus puntos de ebullición.

Diagrama de fases Diagrama en que se muestran las relaciones de presión-temperatura en equilibrio de las diferentes fases de una sustancia.

Ecuación de Clausius-Clapeyron Ecuación que relaciona el cambio de presión de vapor de un líquido con su cambio de temperatura y su calor molar de vaporización.

Enlace metálico Enlace en los metales que resulta de la atracción eléctrica entre iones metálicos con carga positiva y electrones móviles que pertenecen al cristal en conjunto.

Entalpía de fusión Véase *Calor de fusión*.

Entalpía de solidificación Véase *Calor de solidificación*.

Entalpía molar de vaporización Véase *Calor molar de vaporización*.

Equilibrio dinámico Situación en la cual dos (o más) procesos ocurren a la misma velocidad, sin que tenga lugar cambio neto alguno.

Espacio de banda Separación energética entre una banda superior de energía ocupada por electrones de un aislante y la banda siguiente vacía de alta energía.

Evaporación Proceso en el cual se separan las moléculas de la superficie de un líquido y entran a la fase gaseosa.

Fases condensadas Fases líquida y sólida; fases en las que las partículas interactúan con fuerza.

Fluido supercrítico Sustancia que se encuentra a una temperatura arriba de su temperatura crítica. Un fluido supercrítico no puede describirse ni como líquido ni como gas; sin embargo, tiene las propiedades de ambos.

Fuerzas de adhesión Todas las fuerzas de atracción entre un líquido y otra superficie.

Fuerzas de cohesión Fuerza de atracción entre las partículas de un líquido.

Fuerzas de dispersión Fuerzas de atracción muy débiles y de muy corto alcance entre dipolos (inducidos) temporales de vida corta; también se conocen con el nombre de fuerzas de London o fuerzas de van der Waals.

Fuerzas de London Véase *Fuerzas de dispersión*.

Fuerzas intermoleculares Fuerzas *entre* las partículas individuales (átomos, moléculas, iones) de una sustancia.

Fuerzas intramoleculares Fuerzas entre átomos (o iones) *en* las moléculas (o unidades formulares).

Fuerzas de van der Waals Véase *Fuerzas de dispersión*.

Interacciones dipolo-dipolo Interacción entre moléculas polares (esto es, entre moléculas con dipolos permanentes).

Interacciones dipolo-dipolo inducidas Véase *Fuerzas de dispersión*.

Isomorfo Se refiere a cristales que tienen la misma distribución atómica.

Menisco Superficie de arriba de un líquido contenido en un recipiente cilíndrico.

Número de coordinación En la descripción de cristales, el número de vecinos más cercanos de un átomo o ion.

Polimorfo Se refiere a sustancias que cristalizan en más de una distribución cristalina.

Presión crítica Presión que se necesita para licuar un gas (vapor) a su temperatura crítica.

Presión de vapor Presión parcial de un vapor en equilibrio con su líquido o sólido padre.

Principio de LeChatelier Sistema en equilibrio, o cerca de alcanzar el equilibrio, que responde de modo tal que contrarresta cualquier alteración a la que se le someta.

Puente de hidrógeno Interacción dipolo-dipolo bastante fuerte (pero considerablemente más débil que los enlaces iónico y covalente) entre moléculas en la que el hidrógeno está unido en forma directa a un átomo pequeño muy electronegativo, como N, O o F.

Punto crítico Combinación de la temperatura crítica y la presión crítica de una sustancia.

Punto de congelación Véase *Punto de fusión*.

Punto de ebullición Temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a la presión externa; también es el punto de condensación.

Punto de ebullición normal Temperatura a la cual la presión de vapor de un líquido es igual a una atmosfera de presión.

Punto de fusión Temperatura a la cual un líquido y un sólido coexisten en equilibrio; también es el punto de congelación.

Punto de fusión normal Punto de fusión (congelación) a una atmosfera de presión.

Punto triple Punto de un diagrama de fases que corresponde a la presión y temperatura únicas a las cuales las tres fases de una sustancia (por lo común sólida, líquida y gaseosa) coexisten en equilibrio.

Retículo cristalino Patrón de distribución de las partículas en un cristal.

Semiconductor Sustancia que no conduce la electricidad a temperatura baja pero que lo hace a temperatura elevada.

Sólido amorfo Sólido no cristalino, sin estructura ordenada bien definida.

Sólido cristalino Sólido que se caracteriza por una distribución ordenada regular de sus partículas.

Sublimación Vaporización directa de un sólido por calentamiento sin pasar por el estado líquido.

Temperatura crítica Temperatura arriba de la cual un gas no puede licuarse; temperatura arriba de la cual una sustancia no puede exhibir fases líquida y gaseosa distinguibles.

Tensión superficial Resultado de las fuerzas de atracción intermoleculares hacia el interior de las partículas de un líquido que deben vencerse para expandir el área superficial.

Teoría de las bandas de los metales Teoría que explica el enlace y las propiedades de los sólidos metálicos.

Vaporización Véase *Evaporación*.

Viscosidad Tendencia de un líquido a resistir el flujo; el proceso inverso es la fluidez.

Volatilidad Facilidad con que un líquido se vaporiza.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

Conceptos generales

1. ¿Qué causa las fuerzas de dispersión? ¿Qué factores determinan la intensidad de las fuerzas de dispersión entre moléculas?
2. ¿Qué es el puente de hidrógeno? ¿En qué condiciones pueden formarse puentes de hidrógeno?
3. ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene fuerzas dipolo-dipolo permanentes? *a*) GeH_4, *b*) $MgCl_2$ molecular, *c*) PI_3, *d*) F_2O.
4. ¿Cuál de las siguientes sustancias tiene fuerzas dipolo-dipolo permanentes? *a*) $AlBr_3$ molecular; *b*) PCl_5; *c*) NO; *d*) SeF_4.
5. ¿Para cuáles de las sustancias del ejercicio 3 las fuerzas de dispersión sólo son importantes al determinar el punto de ebullición?
6. ¿Para cuáles de las sustancias del ejercicio 4 las fuerzas de dispersión sólo son importantes al determinar el punto de ebullición?
7. En cada par de siguientes compuestos, prediga cuál de ellos exhibirá puentes de hidrógeno más fuertes. Justifique su predicción. Puede ser útil que escriba la fórmula de Lewis de los compuestos. *a*) agua, H_2O, o sulfuro de hidrógeno, H_2S; *b*) diclorometano, CH_2Cl_2, o fluoramina, NH_2F; *c*) acetona, C_3H_6O (tiene un enlace doble $C{=}O$), o etanol, C_2H_6O (tiene un enlace sencillo $C{-}O$).
8. ¿Cuáles de las siguientes sustancias exhiben puentes de hidrógeno fuertes en los estados líquido y sólido? *a*) CH_3OH (metanol); *b*) PH_3; *c*) CH_4; *d*) $(CH_3)_2NH$; *e*) CH_3NH_2.
9. Describa las fuerzas intermoleculares presentes en los siguientes compuestos. ¿Qué tipo de fuerza es la que más influye en las propiedades de cada compuesto? *a*) pentafluoruro de bromo, BrF_5; *b*) acetona, C_3H_6O (tiene un enlace doble central $C{=}O$); *c*) formaldehído, H_2CO.
10. Describa las fuerzas intermoleculares presentes en los siguientes compuestos. ¿Qué tipo de fuerza es la que más influye en las propiedades de cada compuesto? *a*) etanol CH_3CH_2OH (contiene un enlace sencillo $C{-}O$); *b*) fosfina, PH_3; *c*) hexafluoruro de azufre, SF_6.
11. Explique el hecho de que el etilenglicol ($HOCH_2CH_2OH$) es menos viscoso que la glicerina ($HOCH_2CHOHCH_2OH$) pero más viscoso que el etanol (CH_3CH_2OH).
12. El puente de hidrógeno es una interacción muy fuerte dipolo-dipolo. ¿Por qué el puente de hidrógeno es tan fuerte en comparación con otras interacciones dipolo-dipolo?
13. ¿Cuáles de las siguientes sustancias exhiben puentes de hidrógeno fuertes en los estados líquido y sólido? *a*) H_2S; *b*) NH_3; *c*) SiH_4; *d*) HF; *e*) HCl.
14. La masa molecular de SiH_4 y PH_3 es casi igual. Explique el hecho de que los puntos de fusión y de ebullición del PH_3 (−133 °C y −88 °C) superen a los del SiH_4 (−185 °C y −112 °C).
15. Dé un ejemplo de los seis tipos de cambios de fase.
16. De los siguientes pares de compuestos, prediga cuál exhibiría puentes de hidrógeno. Justifique su predicción. Puede ser útil que escriba la fórmula de Lewis de los compuestos. *a*) amoniaco, NH_3, o fosfina, PH_3; *b*) etileno, C_2H_4, o hidracina N_2H_4; *c*) fluoruro de hidrógeno, HF, o cloruro de hidrógeno, HCl.
17. ▲ Imagine que sustituye un átomo de H de una molécula de metano, CH_4, por otro átomo o grupo de átomos. Explique el orden de los puntos de ebullición normal de los compuestos resultantes: CH_4 (−161 °C); CH_3Br (3.59 °C); CH_3F (−78 °C); CH_3OH (65 °C).
18. Suponga que se examina una muestra de cobre (un centavo de antes de 1982 es casi puro cobre), alcohol isopropílico y nitrógeno (el aire es casi puro nitrógeno). ¿Cuál es un sólido, cuál un líquido y cuál un gas? ¿Cómo puede saberlo? ¿Qué observa? ¿En qué se diferencia el sólido del líquido? ¿Cómo se diferencia el líquido del gas? Imagine un grupo de átomos o moléculas de cada una de estas sustancias. ¿Cómo se ven? ¿Se encuentran en un arreglo organizado o al azar? ¿Qué tan separadas se encuentran? ¿Qué tan rápido se mueven?
19. ¿Por qué el punto de ebullición y el calor de vaporización del HF son más bajos que los del H_2O aunque sus masas molares son semejantes y los puentes de hidrógeno entre las moléculas de HF son más fuertes?
20. Considere las siguientes sustancias: fluoruro de sodio (NaF), fluoruro de cloro (ClF), ácido fluorhídrico (HF) y flúor (F2). *a*) ¿Qué tipo de partículas tiene cada sustancia? *b*) ¿Qué tipo de fuerzas de atracción intermoleculares mantienen a la partícula unida en cada tipo de sustancia? En la tabla de abajo se enlista el punto de fusión (p. f.), el punto de ebullición (p. e.), la densidad (*D*) y la solubilidad en agua de cada una de estas sustancias.

	p. f., °C	p. e., °C	*D*, g/L	Solubilidad
NaF	993	1700	2558 (s)	4.13 g/100 g
ClF	−156	−100	2.43 (g)	Reacción violenta
HF	−84	20	0.922 (g)	Miscible
F_2	−220	−188	1.69 (g)	Reacción media

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

c) A partir de esta información, determine la fuerza relativa de las fuerzas que mantienen unidas entre sí a las partículas. *d*) Enliste las fuerzas de atracción intermoleculares en orden ascendente de fuerza.

Estado líquido

21. Utilice la teoría cinético-molecular para describir el comportamiento de los líquidos con un cambio de temperatura. ¿Por qué los líquidos son más densos que los gases?

22. En cada grupo de sustancias, asigne el punto de ebullición que corresponde a cada sustancia de acuerdo con las fuerzas intermoleculares. *a*) Ne, Ar, Kr: −246 °C, −186 °C, −152 °C; *b*) NH_3, H_2O, HF: −33 °C, −20 °C, 100 °C.

23. Imagine un vaso de precipitado de 250 mL lleno a la mitad con acetona CH_3COCH_3, que permanece en el laboratorio en donde la presión del aire es de 760 torr. La acetona se calienta a 56 °C, lo cual incrementa su presión de vapor a 760 torr. A esta temperatura se forman burbujas de vapor dentro del líquido, suben a la superficie, colapsan y liberan moléculas vaporizadas. *a*) ¿Qué nombre recibe este proceso? *b*) ¿Qué efecto, si hubiera alguno, produciría cada uno de los siguientes cambios en la temperatura a la que este proceso ocurre:

1) añadir acetona al vaso de precipitado
2) remover un poco de acetona del vaso de precipitado
3) aumentar la presión atmosférica
4) disminuir la presión atmosférica
5) incrementar la cantidad de calor que se le añade a la acetona?

24. *a*) ¿Cuál es la definición de punto de ebullición normal? *b*) ¿Por qué es necesario especificar la presión atmosférica cuando se mide el punto de ebullición de un líquido?

25. En cada grupo de sustancias, asigne el punto de ebullición que corresponde a cada sustancia de acuerdo con las fuerzas intermoleculares. *a*) N_2, HCN, C_2H_6: −196 °C, −89 °C, 26 °C; *b*) H_2, HCl, Cl_2: −35 °C, −259 °C, −85 °C.

26. ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares se deben superar para convertir cada una de las siguientes de líquido a gas? *a*) CO_2; *b*) NH_3; *c*) $CHCl_3$; *d*) CCl_4.

27. ¿Qué factores determinan la viscosidad de un líquido? ¿De qué modo cambia la viscosidad con la temperatura?

28. ¿Qué es la tensión superficial de un líquido? ¿A qué se debe esta propiedad? ¿Cómo cambia la tensión superficial con el incremento de temperatura?

29. En comparación con los demás tipos de atracción intermolecular, las fuerzas de dispersión son muy débiles. Explique por qué esto es así.

30. ¿Cuáles son algunas de las semejanzas a nivel molecular respecto de la descripción de la viscosidad, la tensión superficial, la presión de vapor y la velocidad de evaporación de un líquido?

31. ¿Qué sucede dentro de un tubo capilar cuando un líquido "moja" el tubo? ¿Qué sucede cuando el líquido no "moja" el tubo?

32. De cada par de sustancias, seleccione aquella que, en estado líquido, tenga la mayor presión de vapor a una temperatura dada. Base su selección en la intensidad de las fuerzas intermoleculares predichas. *a*) $BiBr_3$ o $BiCl_3$; *b*) CO o CO_2; *c*) N_2 o NO; *d*) CH_3COOH o $HCOOCH_3$.

33. Repita el ejercicio 32 para *a*) C_2H_6 o C_2Cl_6, *b*) $F_2{=}O$ o CH_3OH, *c*) He o H_2.

34. Dada la temperatura a la cual la presión de vapor de todos los líquidos siguientes es de 100 torr, prediga el orden creciente del punto de ebullición de los líquidos: butano, C_4H_{10}, −44.2 °C; 1−butanol, $C_4H_{10}O$, 70.1 °C; éter dietílico, $C_4H_{10}O$, −11.5 °C.

35. A partir de los siguientes datos de presión de vapor del $GaCl_3$, trace la curva de presión de vapor. Use la gráfica para determinar el punto de ebullición del $GaCl_3$ a una presión de vapor de 250 torr.

t(°C)	91	108	118	132	153	176	200
pv (torr)	20	40	60	100	200	400	760

36. A partir de los siguientes datos de presión de vapor del Cl_2O_7, trace la gráfica de la curva de presión de vapor. Use la gráfica para determinar el punto de ebullición del Cl_2O_7 a una presión de vapor de 125 torr.

t(°C)	−24	−13	−2	10	29	45	62	79
pv (torr)	5.0	10	20	40	100	200	400	760

37. A temperatura ambiente, la presión de vapor del bromo líquido es de 168 torr. Suponga que se introduce bromo líquido, gota a gota, a un sistema cerrado que contiene aire a 775 torr a temperatura ambiente. (El volumen del bromo líquido es insignificante comparado con el volumen del gas.) Si se agrega bromo líquido hasta que no se vaporice más y en el recipiente hay unas cuantas gotas de bromo líquido, ¿cuál sería la presión total? ¿Cuál sería la presión total si el volumen de este sistema cerrado se redujera a la mitad del valor original a la misma temperatura?

38. ¿Cuál de los siguientes compuestos se esperaría que presentara puentes de hidrógeno intermoleculares en estado líquido? *a*) CH_3OCH_3 (éter dimetílico); *b*) CH_4; *c*) HF; *d*) CH_3CO_2H (acido acético); *e*) Br_2; *f*) CH_3OH (metanol)

39. ▲ A pesar de que las interacciones que deben superarse en los procesos de vaporización y fusión son semejantes, el valor de ΔH_{vap} de una sustancia casi siempre es mayor que ΔH_{fus}. ¿Por qué ΔH_{vap} es más grande?

40. ▲ El calor de vaporización del agua a 100 °C es de 2.26 kJ/g; a 37 °C (la temperatura del cuerpo humano), es de 2.41 kJ/g. *a*) Convierta el último valor al calor de vaporización molar estándar, ΔH_{vap}, a 37 °C. *b*) ¿Por qué el calor de vaporización a 37 °C es mayor que a 100 °C?

41. A partir de los siguientes datos de presión de vapor del $C_2Cl_2F_4$, trace la gráfica de la curva de presión de vapor. Use la gráfica para determinar el punto de ebullición del $C_2Cl_2F_4$ a una presión de vapor de 300 torr.

t(°C)	−95.4	−72.3	−53.7	−39.1	−12.0	3.5
pv (torr)	1.0	10	40	100	400	760

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

42. A partir de los siguientes datos de presión de vapor del $C_2H_4F_2$, trace la gráfica de la curva de presión de vapor. Use la gráfica para determinar el punto de ebullición del $C_2H_4F_2$ a una presión de vapor de 200 torr.

t(°C)	−77.2	−51.2	−31.1	−15.0	14.8	31.7
pv (torr)	1.0	10	40	100	400	760

Cambios de fase y transferencia de calor asociada

Los siguientes valores del agua serán de utilidad en algunos de los ejercicios de esta sección.

Calor específico del hielo	2.09 J/g · °C
Calor de fusión del hielo a 0 °C	334 J/g
Calor específico del H_2O líquida	4.184 J/g · °C
Calor de vaporización del H_2O líquida a 100 °C	2.26×10^3 J/g
Calor específico del vapor de agua	2.03 J/g · °C

43. ¿Qué cantidad de energía calorífica, en joules, debe eliminarse para condensar 25.4 g de H_2O de vapor de agua a 123.5 °C a líquido a 23.1 °C?
44. ¿Cuál es la cantidad total de energía calorífica de transferencia requerida para transformar 0.50 moles de hielo a −5 °C a 0.50 moles de gas a 100 °C?
45. ¿Cuáles de los siguientes cambios de estado son exotérmicos? Explique. *a*) fusión; *b*) licuefacción; *c*) sublimación; *d*) deposición.
46. El equilibrio que se establece entre dos estados físicos de la materia, ¿es un ejemplo de equilibrio estático o dinámico? ¿De qué manera puede demostrarse que establece este tipo de equilibrio? Explique su respuesta.
47. La entalpía molar de vaporización del metanol es 38.0 kJ/mol a 25 °C. ¿Cuánta energía se necesita transferir para convertir 250 mL de alcohol líquido en vapor?
48. Suponga que 50.0 g de bromuro sólido se calienta en su punto de fusión −7.2 °C. Eventualmente se produce bromuro gaseoso a 100 °C. ¿Cuál de los siguientes pasos es el que requiere mayor energía calorífica: derretir el bromuro sólido, calentar el bromuro sólido desde su punto de fusión a su punto de ebullición, hervir el bromuro o calentar el bromuro gaseoso desde el punto de ebullición hasta 100 °C?

    calor de fusión del bromuro = 66.15 J/g
    calor específico del bromuro líquido = 0.473 J/g · °C
    punto de ebullición del bromuro = 58.7 °C
    calor de vaporización del bromuro = 193.21 J/g
    calor específico del bromuro gaseoso = 0.225 J/g · °C

49. Calcule la cantidad de calor que se necesita para convertir 65.0 g de de hielo a 0 °C en agua líquida a 100 °C.
50. Calcule la cantidad de calor que se necesita para convertir 80.0 g de hielo a −15.0 °C en vapor a 125.0 °C.
51. Use los datos del apéndice E para calcular la cantidad de calor que se necesita para calentar 165 g de mercurio de 25 °C hasta su punto de ebullición y luego vaporizarlos.
52. Si se mezclan 250 g de agua líquida a 100 °C y 525 g de agua a 30.0 °C en un recipiente aislado, ¿cuál será la temperatura final de la mezcla?
53. Si se mezclan 100.0 g de hielo a −10.0 °C y 20.0 g de agua líquida a 100 °C en un recipiente aislado, ¿cuál será la temperatura final de la mezcla?
54. Si se mezclan 180 g de agua líquida a 0 °C y 18.0 g de vapor de agua a 110 °C en un recipiente aislado, ¿cuál será la temperatura final de la mezcla?
55. El agua puede enfriarse en climas calurosos por evaporación del agua de la superficie de bolsas de lona. ¿Qué masa de agua puede enfriarse de 35.0 °C a 25.0 °C por evaporación de un gramo de agua? Considere que ΔH_{vap} no cambia con la temperatura.
56. *a*) ¿Cuánto calor debe eliminarse para preparar 14.0 g de hielo a 0.0 °C a partir de 14.0 g de agua a 25.0 °C? *b*) Calcule la masa de agua a 100.0 °C que puede enfriarse a 23.5 °C con la misma cantidad de calor que calculó en la parte *a*).

Ecuación de Clausius-Clapeyron

57. El tolueno, $C_6H_5CH_3$, es un líquido que se usa en la preparación de dinamita (TNT). Su punto de ebullición normal es de 111.0 °C y su calor molar de vaporización es de 35.9 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor (en torr) del tolueno a 85.00 °C?
58. En su punto de ebullición normal, el calor de vaporización de agua (100.0 °C) es de 40 656 J/mol y el del agua pesada (101.41 °C) es de 41 606 J/mol. Con estos datos, calcule la presión de vapor de cada líquido a 80.0 °C.
59. *a*) Utilice la ecuación de Clausius-Clapeyron para calcular la temperatura (°C) a la cual el agua pura hierve a la presión de 400.0 torr. *b*) Compare este resultado con la lectura de temperatura que se obtiene de la figura 13.13. *c*) Compare los resultados de *a*) y *b*) con el valor que aparece en el apéndice E.
60. ▲ Demuestre que la ecuación de Clausius-Clapeyron puede escribirse como

$$\ln P = \frac{-\Delta H_{vap}}{RT} + B$$

donde B es una constante cuyos valores son distintos para sustancias diferentes. Esta es una ecuación lineal (una línea recta). *a*) ¿Cuál es la expresión de la pendiente de esta línea? *b*) Con los datos de presión de vapor siguientes, trace una gráfica de ln P en función de $1/T$ para el acetato de etilo, $CH_3COOC_2H_5$, un disolvente orgánico común que se emplea para retirar el esmalte de uñas.

t(°C)	−43.4	−23.5	−13.5	−3.0	+9.1
pv (torr)	1	5	10	20	40
t(°C)	+16.6	+27.0	+42.0	+59.3	
pv (torr)	60	100	200	400	

c) A partir de la gráfica, estime el valor de ΔH_{vap} del acetato de etilo.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

d) A partir de la gráfica, estime el punto de ebullición normal del acetato de etilo.

Productos que contienen acetato de etilo

61. ▲ Con los datos siguientes del mercurio líquido, repita los incisos 60*b*) y 60*c*) para el mercurio. Entonces compare este valor con el que aparece en el apéndice E.

t(°C)	126.2	184.0	228.8	261.7	323.0
pv (torr)	1	10	40	100	400

62. El alcohol isopropílico, C_3H_8O, se expende en el mercado como"alcohol para frotar". Su presión de vapor es de 100 torr a 39.5 °C y de 400 torr a 67.8 °C. Estime el calor molar de vaporización del alcohol isopropílico.

63. Con los datos del ejercicio 62, prediga el punto de ebullición normal del alcohol isopropílico.

64. El mercurio en ebullición suele usarse en las bombas de difusión para alcanzar un vacío muy alto. Se pueden alcanzar presiones hasta de 10^{-10} atm mediante este sistema. Sin embargo, el vapor de mercurio inhalado es muy tóxico. El punto de ebullición del mercurio líquido es de 357 °C. ¿Cuál es la presión de vapor del mercurio líquido a 25 °C?

Diagramas de fase

65. ¿Cuántas fases existen en un punto triple? Describa lo que sucedería si a una muestra de agua en el punto triple se le agrega una cantidad pequeña de calor a volumen constante. Considere un cambio insignificante de volumen durante la fusión.

66. ¿Qué es el punto crítico? Abajo de la temperatura crítica, una sustancia, ¿siempre será líquida? ¿Por qué sí o por qué no?

Con base en el diagrama de fases del CO_2 de la figura 13.17b, conteste los ejercicios 67−70.

67. ¿Qué fase del CO_2 existe a la presión de 1.25 atm y una temperatura de *a*) −90 °C, *b*) −60 °C, *c*) 0 °C?

68. ¿Qué fases del CO_2 están presentes *a*) a una temperatura de −78 °C y una presión de 1.0 atm, *b*) a −57 °C y una presión de 5.2 atm?

69. Mencione las fases que se observarían si una muestra de CO_2 a 10 atm de presión se calentara de −80 °C a 40 °C.

70. ¿Cómo cambia el punto de fusión del CO_2 con la presión? ¿Qué indica esto respecto de la densidad relativa del CO_2 sólido frente a la del CO_2 líquido?

71. ▲ Se le proporcionan los siguientes datos del etanol, C_2H_5OH.

Punto de fusión normal −117 °C
Punto de ebullición normal 78.0 °C
Temperatura crítica 243 °C
Presión crítica 63.0 atm

Considere que el punto triple tiene lugar a una temperatura un poco más baja que el punto de fusión y que en el punto triple la presión de vapor es del orden de 10^{-5} torr. *a*) Dibuje un diagrama de fases del etanol. *b*) El etanol a 1 atm y 140 °C se comprime a 70 atm. Durante este proceso, ¿siempre hay dos fases todo el tiempo? *c*) El etanol a 1 atm y 270 °C se comprime a 70 atm. Durante este proceso, ¿siempre hay dos fases todo el tiempo?

72. ▲ Se le proporcionan los datos siguientes del butano, C_4H_{10}.

Punto de fusión normal −138 °C
Punto de ebullición normal 0 °C
Temperatura crítica 152 °C
Presión crítica 38 atm

Considere que el punto triple tiene lugar a una temperatura un poco más baja que el punto de fusión y que en el punto triple la presión de vapor es del orden de 3×10^{-5} torr. *a*) Dibuje un diagrama de fases del butano. *b*) El butano a 1 atm y 140 °C se comprime a 40 atm. Durante este proceso, ¿siempre hay dos fases todo el tiempo? *c*) El butano a 1 atm y 200 °C se comprime a 40 atm. Durante este proceso, ¿siempre hay dos fases todo el tiempo?

Los ejercicios 73 y 74 se refieren al diagrama de fases del azufre. (El eje vertical corresponde a una escala logarítmica.) El azufre tiene dos formas *sólidas*: monoclínica y rómbica.

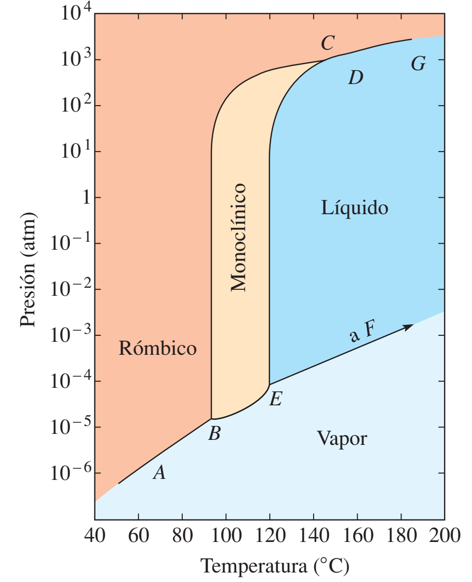


Diagrama de fases del azufre

73. ▲ *a*) ¿Cuántos puntos triples existen del azufre? *b*) Indique la presión y la temperatura aproximadas de cada punto

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

triple. *c*) ¿Qué fases están en equilibrio en cada punto triple?

74. ¿Qué estados físicos tienen que estar presentes en equilibrio en las siguientes condiciones? *a*) 10^{-1} atm y 110 °C; *b*) 10^{-5} atm y 80 °C; *c*) 5×10^3 atm y 160 °C; *d*) 10^{-1} atm y 80 °C; *e*) 10^{-5}atm y 140 °C; *f*) 1 atm y 140 °C.

El estado sólido

75. ▲ Comente el siguiente enunciado: "El único estado de la materia ordenado de manera perfecta es el estado cristalino".

76. ▲ El hielo flota en agua. ¿Por qué? ¿Esperaría que el mercurio sólido flotara en mercurio líquido en su punto de congelación? Ofrezca una explicación.

77. ▲ Mencione la diferencia y compare las características de los sólidos moleculares, covalentes, iónicos y metálicos. Dé dos ejemplos de cada tipo de sólido.

78. ▲ Clasifique cada una de las siguientes sustancias sólidas como sólido molecular, iónico, covalente (retículo) o metálico.

	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Conductor eléctrico	
			Sólido	*Líquido*
MoF_6	17.5 (a 406 torr)	35	no	no
BN	3000 (sublima)	—	no	no
Se_8	217	684	malo	malo
Pt	1769	3827	sí	sí
RbI	642	1300	no	sí

79. ▲ Clasifique cada una de las siguientes sustancias en estado sólido como sólido molecular, iónico, covalente (retículo) o metálico.

	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Conductor eléctrico	
			Sólido	*Líquido*
$CeCl_3$	848	1727	no	sí
Ti	1675	—	sí	sí
$TiCl_4$	−25	136	no	no
NO_3F	−175	−45.9	no	no
B	2300	2550	no	no

80. ▲ Con base sólo en su fórmula, clasifique las siguientes sustancias en estado sólido como sólido molecular, iónico, covalente (retículo) o metálico: *a*) SO_2F, *b*) MgF_2, *c*) W, *d*) Pb, *e*) PF_5.

81. Con base sólo en su fórmula, clasifique las siguientes sustancias en estado sólido como sólido molecular, iónico, covalente (retículo) o metálico: *a*) Au, *b*) NO_2, *c*) CaF_2, *d*) SF_4, *e*) $C_{diamante}$.

82. Ordene los siguientes sólidos según su punto de fusión creciente y explique el orden: NaF, MgF_2, AlF_3.

83. Ordene los sólidos siguientes según su punto de fusión creciente y explique el orden: MgO, CaO, SrO, BaO.

Datos de celdas unitarias: tamaños atómico y iónico

84. Mencione la diferencia y dibuje los retículos cúbico simple, cúbico centrado en el cuerpo (cccu) y cúbico centrado en la cara (ccca). Utilice al CsCl, al sodio y al níquel como ejemplos de sólidos que existen como retículos cúbico simple, cccu y ccca, respectivamente.

85. Describa una celda unitaria de la manera más precisa que pueda.

86. Determine el número de iones de cada tipo presentes en cada una de las celdas de la figura 13.29.

87. Para responder este ejercicio, utilice la figura 13.29a. *a*) Si la arista de la celda unitaria se representa como *a*, ¿qué distancia (centro a centro) hay del Cs^+ a su vecino más cercano? *b*) ¿Cuántos vecinos equidistantes más cercanos tiene cada ion Cs^+? ¿Cuál es la identidad de estos vecinos más cercanos? *c*) ¿Qué distancia (centro a centro) hay, en términos de *a*, de un ion Cs^+ al ion Cs^+ más cercano? *d*) ¿Cuántos vecinos equidistantes más cercanos tiene cada ion Cl^-? ¿Cuál es su identidad?

88. Para responder este ejercicio, utilice la figura 13.28. *a*) Si la arista de la celda unitaria se representa como *a*, ¿qué distancia (centro a centro) hay del Na^+ a su vecino más cercano? *b*) ¿Cuántos vecinos equidistantes más cercanos tiene cada ion Na^+? ¿Cuál es la identidad de estos vecinos más cercanos? *c*) ¿Qué distancia (centro a centro) hay, en términos de *a*, de un ion Na^+ al ion Na^+ más cercano? *d*) ¿Cuántos vecinos equidistantes más cercanos tiene cada ion Cl^-? ¿Cuál es su identidad?

89. El polonio cristaliza en una celda unitaria cúbica simple con longitud de arista de 3.36 Å. *a*) ¿Cuál es la masa de la celda unitaria? *b*) ¿Cuál es el volumen de la celda unitaria? *c*) ¿Cuál es la densidad teórica del Po?

90. Calcule la densidad del Na metálico. La longitud de la celda unitaria cúbica centrada en el cuerpo es de 4.24 Å.

91. La densidad del oro es de 19.3 g/cm^3 y cristaliza en una estructura centrada de cara. ¿Cuál es la longitud de la arista de la celda unitaria en nm?

92. El radio atómico del iridio es de 1.36 Å y la celda unitaria del iridio es un cubo centrado en la cara. Calcule la densidad del iridio.

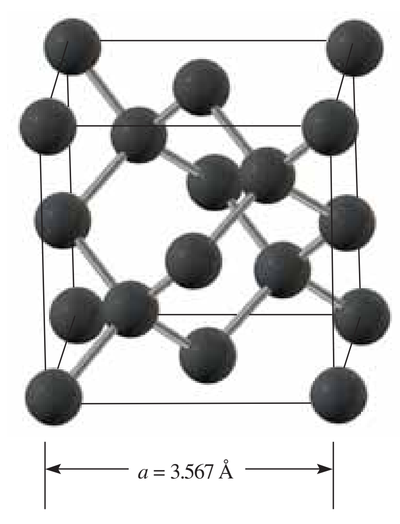
93. La densidad relativa de cierto metal es de 10.200 a 25 °C. Cristaliza en una distribución cúbica centrada en el cuerpo cuya longitud de la arista de la celda unitaria es de 3.147 Å. Determine la masa atómica e identifique el metal.

94. La estructura siguiente es la del diamante, donde cada esfera representa a un átomo de carbono. *a*) ¿Cuántos átomos hay por celda unitaria en la estructura del diamante? *b*) Verifique, extendiendo el dibujo si es necesario, que cada átomo de carbono tiene cuatro vecinos más cercanos. ¿Cuál es la distribución de estos vecinos más cercanos? *c*) ¿Qué distancia (centro a centro) hay desde cualquier átomo de carbono a su vecino más cercano,

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

expresada en términos de *a*, la arista de la celda unitaria? *d*) La longitud de la arista de la celda unitaria del diamante es de 3.567 Å. ¿Cuál es la longitud del enlace sencillo C−C en el diamante? *e*) Calcule la densidad del diamante.



Estructura del diamante

95. La estructura cristalina del CO_2 es cúbica, con una longitud de arista de celda de 5.540 Å. En la figura 13.31a se muestra un diagrama de la celda. *a*) ¿Cuál es el número de moléculas de CO_2 por celda unitaria? *b*) ¿Es esta estructura cúbica centrada en la cara? ¿Cómo lo sabe? *c*) ¿Cuál es la densidad del CO_2 sólido a esta temperatura?

96. Un elemento del grupo 4A con densidad de 11.35 g/cm^3 cristaliza en un retículo cúbico centrado en la cara cuya longitud de celda unitaria es de 4.95 Å. Calcule su masa atómica. ¿Cuál es el elemento?

97. La estructura del silicio cristalino es igual a la del diamante, con una longitud de arista de celda unitaria de 5.430 Å. *a*) ¿Cuál es la distancia Si — Si en este cristal? *b*) Calcule la densidad del silicio cristalino.

98. ▲ *a*) ¿Qué tipos de radiación electromagnética son adecuados para los estudios de difracción de cristales? *b*) Describa el experimento de difracción de rayos X. *c*) ¿Cuál debe ser la relación entre la longitud de onda de la radiación incidente y el espaciamiento de las partículas en un cristal para que pueda ocurrir la difracción?

99. ▲ *a*) Escriba la ecuación de Bragg. Identifique cada símbolo. *b*) Una muestra de cobre reflejó los rayos X de una fuente de paladio ($\lambda = 0.576$ Å) a un ángulo de 9.408. Esta reflexión corresponde a la longitud de celda unitaria ($d = a$) donde $n = 2$ en la ecuación de Bragg. Calcule la longitud de la celda unitaria del cobre.

100. El espaciamiento entre planos sucesivos de átomos de platino paralelos a la cara de la celda unitaria cúbica es de 2.256 Å. Cuando la radiación X que emite el cobre se hace incidir sobre un cristal de platino metálico, el ángulo mínimo de difracción de rayos X es de 19.98 °. ¿Cuál es la longitud de onda de la radiación del Cu?

101. El oro cristaliza en una estructura ccca. Cuando se emplea radiación X de longitud de onda de 0.70926 Å del molibdeno para determinar la estructura del oro metálico, el ángulo mínimo de difracción de los rayos X del oro es de 8.6838. Calcule el espaciamiento que hay entre las capas paralelas de los átomos de oro.

Enlace metálico y semiconductores

102. En general, los sólidos metálicos son dúctiles y maleables, mientras que las sales iónicas son quebradizas y se rompen con facilidad (aunque son duras). Explique esta observación.

103. ¿Qué único factor explica la capacidad de los metales para conducir tanto el calor como la electricidad en estado sólido? ¿Por qué los sólidos iónicos son malos conductores del calor y la electricidad a pesar de que se componen de partículas con carga?

104. Compare la influencia de la temperatura sobre la conductividad eléctrica de un metal con la de un metaloide típico. Explique la diferencia.

Ejercicios mixtos

105. El benceno, C_6H_6, hierve a 80.1 °C. ¿Cuánta energía, en joules, se necesita para convertir 450.0 g de benceno líquido a 21.5 °C en vapor en su punto de ebullición? (El calor específico del benceno líquido es de 1.74 J/g · °C y su calor de vaporización es de 395 J/g.)

106. Los tres componentes mayoritarios del aire son N_2 (p. e. = −196 °C), O_2 (p. e. = −183 °C) y Ar (p. e. = −186 °C). Suponga que se tiene una muestra de aire líquido a −200 °C. ¿En qué orden se evaporarán estos gases conforme aumenta la temperatura?

107. ▲ Una muestra de 15.0 g de etanol líquido, C_2H_5OH, absorbe 6.84×10^3 J de calor en su punto de ebullición normal, 78.0 °C. La entalpía molar de vaporización del etanol, ΔH_{vap}, es de 39.3 kJ/mol. *a*) ¿Qué volumen de vapor de C_2H_5OH se produce? El volumen se mide a 78.0 °C y 1.00 atm de presión. *b*) ¿Qué masa de C_2H_5OH queda en estado líquido?

108. El etilenglicol líquido, $HOCH_2CH_2OH$, es uno de los principales ingredientes del anticongelante. ¿Podría predecir si su viscosidad sería mayor o menor que la del etanol, CH_3CH_2OH?

109. ▲ El punto de ebullición de HCl, HBr y HI aumenta con el incremento de la masa molecular; no obstante, los puntos de fusión y de ebullición de los haluros de sodio, NaCl, NaBr y NaI, disminuyen conforme aumenta la masa formular. Explique por qué las tendencias son opuestas. Describa las fuerzas intermoleculares presentes en cada compuesto y prediga cuál tiene el menor punto de ebullición.

110. Las estructuras de las tres moléculas de la fórmula $C_2H_2Cl_2$ son

$$\text{(Cl)(Cl)C=C(H)(H)} \qquad \text{(Cl)(H)C=C(H)(Cl)} \qquad \text{(Cl)(H)C=C(Cl)(H)}$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Describa las fuerzas intermoleculares presentes en cada uno de estos compuestos y diga cuál tiene el punto de ebullición más bajo.

111. ¿Los enunciados siguientes son verdaderos o falsos? Indique por qué si algún enunciado es falso. *a*) La presión de vapor de un líquido disminuye si el volumen de líquido disminuye. *b*) El punto de ebullición normal de un líquido es la temperatura a la cual la presión externa iguala a la presión de vapor del líquido. *c*) La presión de vapor de una serie semejante de líquidos tiende a aumentar conforme lo hace la masa molecular.

112. ¿Los enunciados siguientes son verdaderos o falsos? Indique por qué si algún enunciado es falso.
a) La presión de vapor de equilibrio de un líquido es independiente del volumen que ocupa el vapor sobre el líquido. *b*) El punto de ebullición normal de un líquido varía con el cambio de la presión atmosférica. *c*) La presión de vapor de un líquido aumenta si se incrementa la masa del líquido.

113. Los siguientes son valores de la presión de vapor a 20 °C. Prediga el orden creciente del punto de ebullición de los líquidos, acetona, 185 torr; etanol, 44 torr; disulfuro de carbono CS_2, 309 torr.

114. Con referencia al ejercicio 113, ¿qué orden creciente del calor de vaporización molar, ΔH_{vap}, se espera de estos líquidos en su punto de ebullición? Explique el orden.

115. Con referencia al diagrama de fases del azufre de los ejercicios 73 y 74: *a*) ¿Puede el azufre rómbico ser sublimado? De ser así, ¿en qué condiciones? *b*) ¿Puede el azufre monoclínico ser sublimado? De ser así, ¿en qué condiciones? *c*) Describa qué sucede si el azufre rómbico se calienta con lentitud de 80 °C a 140 °C a presión constante de 1 atm. *d*) ¿Qué sucede si el azufre rómbico se calienta con lentitud de 80 °C a 140 °C a presión constante de 5×10^{-6} atm?

116. El punto de ebullición normal del amoniaco, NH_3, es de −33 °C y su punto de congelación de −78 °C. Llene los espacios en blanco. *a*) A temperatura y presión estándar (0 °C y presión de 1 atm), el NH_3 es _______. *b*) Si la temperatura baja a −40 °C, el amoniaco se __________ y se convierte en __________. *c*) Si la temperatura baja hasta −80 °C y las moléculas se ordenan por sí mismas en un modelo organizado, el amoniaco se __________ y se convierte en _________. *d*) Si se dejaran cristales de amoniaco sobre la superficie del planeta Marte a una temperatura de −100 °C, desaparecerían en forma gradual mediante el proceso de __________ y formarían un ________.

117. Dé el nombre correcto de los cambios de estado siguientes: *a*) Los cristales de *para*-diclorobenceno, un matapolillas, se convierten gradualmente en vapor si pasa por la fase líquida. *b*) Cuando llega de la calle y entra a un cuarto caliente en un día frío de invierno, sus lentes se empañan cubriéndose con una película de humedad. *c*) En el mismo día invernal (ventoso), se deja un recipiente con agua fuera de la casa; parte se convierte en vapor y el resto en hielo.

118. El punto de ebullición normal del triclorofluorometano, CCl_3F, es de 24 °C y su punto de congelación es de −111 °C. Complete las oraciones siguientes agregando los términos adecuados que describen un estado de la materia o un cambio de estado. *a*) A temperatura y presión estándar, el CCl_3F es ________. *b*) En el invierno ártico a −40 °C y 1 atm de presión, el CCl_3F es ________. Si se enfría a −120 °C, las moléculas se ordenan por sí mismas en un retículo organizado y el CCl_3F se ________ y se convierte en _________. *c*) Si el CCl_3F cristalino se mantiene a −120 °C y se hace pasar una corriente de helio sobre su superficie, los cristales desaparecen en forma gradual mediante el proceso de ___________. Si el CCl_3F líquido se hierve a presión atmosférica, se convierte en _________ a la temperatura de __________.

Ejercicios conceptuales

119. Las constantes de van der Waals (sección 12.15) son
$a = 19.01\ L^2 \cdot atm/mol^2$, $b = 0.1460$ L /mol para el pentano, y
$a = 18.05\ L^2 \cdot atm/mol^2$, $b = 0.1417$ L /mol para el isopentano.

$CH_3—CH_2—CH_2—CH_2—CH_3$

pentano

$CH_3—C(H)(CH_3)—CH_2—CH_3$

isopentano

a) Con base en su razonamiento sobre las fuerzas intermoleculares, ¿cómo explica que el valor de *a* del pentano sea de mayor magnitud? *b*) Con base en su razonamiento sobre el tamaño molecular, ¿cómo explica que el valor de *b* del pentano sea de mayor magnitud?

120. ¿Qué contienen las burbujas que se forman durante el proceso de ebullición?

121. ¿Cómo puede convertirse una muestra de líquido en vapor sin cambio de temperatura?

122. ▲ El yodo sublima a temperatura y presión ambiente; el agua no. Explique las diferencias que espera observar a temperatura ambiente si 7.5 gramos de cristales de yodo se sellan en un recipiente de 10 mL y 7.5 mL de agua se sellan en otro recipiente semejante.

El yodo se sublima

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

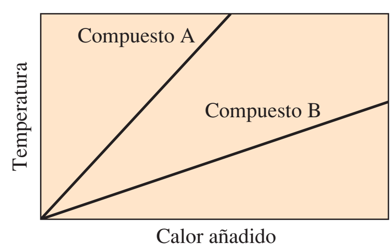
123. Mediante una representación de barras y esferas, haga un dibujo semejante al de la figura 13.3 de cuatro moléculas de HBr que indiquen las fuerzas dipolo-dipolo entre las moléculas.

124. Mediante una representación de modelos compactos, haga un dibujo semejante al de la figura 13.3 de cuatro moléculas de HBr que indiquen las fuerzas dipolo-dipolo entre las moléculas.

125. Con referencia al diagrama de fases del dióxido de carbono de la figura 13.17b de valores aproximados, trace una curva de calentamiento semejante a la de la figura 13.15 del dióxido de carbono a 1 atmosfera de presión. Trace otra curva de calentamiento del dióxido de carbono a 5 atmosferas de presión. Estime las temperaturas de transición.

126. Una concepción popular errónea es que "el agua caliente se congela con más velocidad que el agua fría". En un experimento, dos muestras de agua de 100 mL contenidas en recipientes idénticos se colocaron bastante separadas en un congelador a −25 °C. La temperatura inicial de una muestra era de 78 °C, en tanto que la de la otra era de 24 °C. La segunda muestra tardó 151 minutos para congelarse y la muestra más caliente 166 minutos. La muestra más caliente tardó un poco más de tiempo, pero no mucho. ¿Cómo explica que casi tardaran el mismo tiempo en congelarse?

127. Considere la parte de las curvas de calentamiento que se muestra aquí. ¿Qué compuesto tiene la capacidad calorífica específica más alta?



128. Durante el verano, una lata cerrada de Coca-Cola® casi congelada se coloca en la mesa de la cocina. Después de un tiempo se observan gotas de agua fuera de la lata. ¿De dónde vinieron las gotas?

129. El elemento potasio (un metal) tiene un punto de fusión de 63.65 °C y un punto de ebullición de 774 °C. Suponga que una muestra de potasio a 100 °C se enfría hasta temperatura ambiente (25 °C). ¿En qué estado de la materia se encuentra el potasio a 100 °C? ¿En qué estado de la materia se encuentra a 25 °C? ¿Qué término se utiliza para describir el cambio de fase, si ocurre, del potasio cuando se enfría de 100 °C a 25 °C?

Construyendo su conocimiento

130. Hace más de 150 años, Pierre Dulong y A. T. Petit descubrieron una *regla práctica* que establece que la capacidad calorífica de una mol de un elemento sólido puro es aproximadamente de 6.0 calorías por °C (esto es, de casi 25 J/°C). Una muestra de 100.2 g de un metal desconocido a 99.9 °C se introdujo en 50.6 g de agua a 24.8 °C. Cuando el sistema alcanza el equilibrio, la temperatura es de 36.6 °C. Considere que todo el calor que pierde el metal es absorbido por el agua. ¿Cuál es la identidad más probable del metal?

131. En un recipiente que contiene aire seco y un poco de tetracloruro de silicio *líquido*, $SiCl_4$, la presión total es de 988 torr a 225 °C. Cuando el volumen del recipiente se reduce a la mitad, la presión aumenta a 1742 torr a temperatura constante. ¿Cuál es la presión de vapor del $SiCl_4$ a 225 °C?

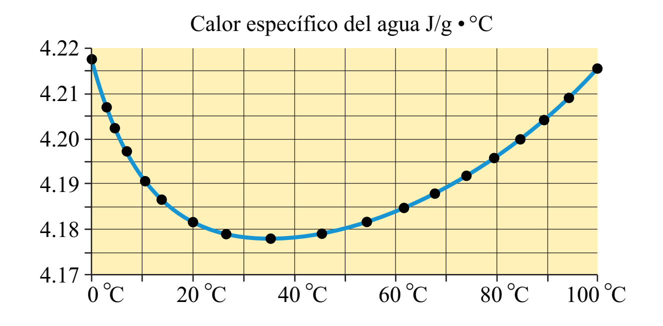
132. Un amigo le presenta este problema: "Investigué la presión de vapor del agua en una tabla; es de 26.7 torr a 300 K y 92 826 torr a 600 K, lo cual significa que la presión del vapor aumenta en un factor de 3477 cuando la temperatura absoluta se duplica en este intervalo de temperatura. Sin embargo, pienso que la presión es proporcional a la temperatura absoluta $P = nRT/V$. La presión no es exactamente el doble. ¿Por qué? ¿Cómo le ayudaría a su amigo?

133. Utilice seis diagramas (cuadros) en cada caso para dibujar los cambios que ocurren a nivel molecular durante los siguientes cambios físicos: *a*) fusión de un cubo de hielo; *b*) sublimación de un cubo de hielo debajo de 4.6 °C y 4.6 torr, y *c*) evaporación de una gota de agua a temperatura y presión ambiente.

134. Escriba la fórmula de Lewis de cada miembro de los pares siguientes. Luego utilice la teoría RPECV para predecir la geometría alrededor del átomo central y describa todas las características que le lleven a decidir qué miembro de cada par tiene menor punto de ebullición. *a*) CH_3COOH y $HCOCH_3$; *b*) NHF_2 y BH_2Cl; *c*) CH_3CH_2OH y CH_3OCH_3.

135. En su punto de de fusión normal de 271.3 °C, la densidad del bismuto sólido es de 9.73 g/cm^3 y la del bismuto líquido es de 10.05 g/cm^3. Una mezcla de bismuto sólido y líquido se halla en equilibrio a 271.3 °C. Si se incrementa la presión de 1 a 10 atm, ¿se fundiría más bismuto sólido o se congelaría más bismuto líquido? ¿Qué propiedad inusual comparte el bismuto con el agua?

136. Aunque el calor específico del agua líquida usualmente se da a 4.18 J/g · °C, en realidad varía con la temperatura, como se muestra en la gráfica siguiente. ¿A qué temperaturas las desviaciones del valor aceptado son mayores? ¿Cuál es el porcentaje de error aproximado a las temperaturas con mayor desviación?



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

137. Utilice el *Índice Merck*, el *Manual de química y física* o un sitio web adecuado para indagar la temperatura a la cual la cafeína sublima a presión atmosférica estándar.

138. *a*) Busque en internet la temperatura y la presión del punto triple del dióxido de carbono y compare los datos que encuentre con los de la figura 13.17 de este libro. Se le recomienda seguir estos pasos: Visite **http://webbook.nist.gov,** haga clic en "NSIT Chemistry WebBook" y luego en "Formula". Entre en CO_2 y haga clic en "Phase Change". Si esta vía no funciona, es necesario que se atenga a uno de los programas de búsqueda que le ayuden a encontrar estos datos. *b*) Repita la parte *a*) para el agua en lugar del dióxido de carbono.

139. Visite **http://www.ibiblio.org/e-notes/Cryst/Cryst.htm**. Haga clic en "Face Centered Cubic" y vea las estructuras interactivas de los modelos de celda unitaria. *a*) Dibuje el arreglo de los átomos en la capa superior, la capa media y la capa inferior. ¿Qué observa del arreglo de los átomos en cada una de las capas? ¿Cuáles son iguales? *b*) Rote el modelo para ver otra cara y vuelva a dibujar el arreglo de los átomos en las tres capas. ¿Puede ver alguna diferencia?

140. Abra **http://www.lyo-san.ca/english/lyophilisation.html**. Con la información de este u otro sitio, o bien de libros de consulta, compare los siguientes términos: liofilización, secado por congelación y sublimación.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Soluciones

© iStockphoto.com/ollo

Esparcir una sal soluble como el cloruro de calcio, $CaCl_2$, en las calles y banquetas congeladas forma una solución con un punto de congelación menor al del agua pura. Esto provoca que el hielo o nieve se derritan a una temperatura inferior y evita que la solución de sal resultante se congele hasta alcanzar la misma temperatura inferior. Esta temperatura inferior de fusión o congelación se determina por la concentración del ion de la sal (consulte la sección 14.2).

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir los factores que favorecen el proceso de disolución
- Describir la dilución de sólidos en líquidos, líquidos en líquidos y gases en líquidos
- Describir cómo la temperatura y la presión afectan la solubilidad
- Expresar en términos de molalidad y fracción molar la concentración de las soluciones.
- Describir las cuatro propiedades coligativas de las soluciones y algunas de sus aplicaciones
- Efectuar cálculos sobre las cuatro propiedades coligativas de las soluciones: abatimiento de la presión de vapor (ley de Raoult), elevación del punto de ebullición, depresión del punto de congelación y presión osmótica
- Utilizar las propiedades coligativas para determinar la masa molecular de los compuestos
- Describir cómo la disociación y ionización de los compuestos afectan las propiedades coligativas
- Identificar y describir los coloides: efecto Tyndall, fenómeno de adsorción, coloides hidrofílico e hidrofóbico

Una solución se define como una *mezcla homogénea*, a nivel molecular, de dos o más sustancias en la cual no ocurre la separación de fases. Una solución se compone de un solvente y uno o más solutos cuyas proporciones pueden variar de una solución a otra. En contraste, una sustancia pura tiene composición fija. El *solvente* es el medio en el cual se disuelven los *solutos*. Estos suelen disolverse para dar iones o moléculas en solución.

Las soluciones incluyen diferentes combinaciones en las cuales un sólido, líquido o gas actúan ya sea como solvente o como soluto. Por lo general, el solvente es líquido. Por ejemplo, el agua de mar es una solución acuosa de muchas sales y algunos gases como dióxido de carbono y oxígeno. El agua carbonatada es una solución saturada de dióxido de carbono. Las soluciones son comunes en la naturaleza y son sumamente importantes en todos los procesos vitales, en todas las áreas científicas y en muchos procesos industriales. Muchos fluidos naturales contienen materia de partículas suspendidas en una solución. Por ejemplo, la sangre contiene una solución (plasma) con células sanguíneas en suspensión. El agua de mar contiene sustancias disueltas, así como sólidos en suspensión. Los fluidos corporales de todas las formas de vida son soluciones. Las variaciones de concentración de nuestros fluidos corporales, en especial los de la sangre y de la orina, dan a los médicos indicios valiosos sobre la salud de las personas. También son comunes las soluciones en las cuales el solvente no es líquido. El aire es una solución de gases de composición variable. Los empastes dentales son amalgamas sólidas o soluciones de mercurio líquido disuelto en metales sólidos; las aleaciones son soluciones de sólidos disueltos en metales.

Por lo general, resulta obvio qué componente de una solución es el solvente y cuál(es), el(los) soluto(s): es común que el solvente sea la especie más abundante. En una taza de café instantáneo, el café y el azúcar se consideran los solutos y el agua caliente el solvente. Cuando ambos componentes son líquidos, la distinción no es tan clara. Aunque es preferible referirse simplemente a los diferentes componentes, a menudo se usa la terminología soluto/solvente. Si mezclamos 10 gramos de alcohol con 90 gramos de agua, el alcohol es el soluto; si mezclamos 10 gramos de agua con 90 gramos de alcohol, el agua es el soluto. Sin embargo, ¿cuál es el soluto y cuál el solvente en una solución de 50 gramos de agua y 50 gramos de alcohol? En estos casos, la terminología resulta arbitraria y, en efecto, sin relevancia.

© Charles Steele

El sodio reacciona con el agua para dar hidrógeno gaseoso y una solución de hidróxido de sodio. Se agrega una pequeña cantidad del indicador de fenolftaleína a la solución, la cual toma una coloración rosada debido a la presencia de hidróxido de sodio.

Proceso de disolución

14.1 Espontaneidad del proceso de disolución

En la sección 6.1, parte 5, se dieron las reglas de solubilidad para las soluciones acuosas. Ahora se investigarán los factores centrales que influyen en la solubilidad.

Una sustancia puede disolverse reaccionando o sin reaccionar con el solvente . Por ejemplo, cuando el sodio metálico reacciona con agua, hay desprendimiento de burbujas de hidrógeno y de una gran cantidad de calor porque tiene lugar un cambio químico en el cual se forma H_2 e hidróxido de sodio iónico (NaOH) soluble.

$$2Na(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 2Na^+(ac) + 2OH^-(ac) + H_2(g)$$

Si la solución resultante se evapora hasta la sequedad, se obtiene hidróxido de sodio (NaOH) sólido, en lugar de sodio metálico. Esto, junto con la formación de burbujas de hidrógeno, es prueba de una reacción con el solvente. Las reacciones que abarcan cambios de estados de oxidación suelen considerarse reacciones químicas, y no disoluciones.

Por otra parte, el cloruro de sodio (NaCl) sólido se disuelve en agua sin prueba de reacción química.

$$\text{NaCl(s)} \xrightarrow{H_2O} \text{Na}^+\text{(ac)} + \text{Cl}^-\text{(ac)}$$

La evaporación del agua de la solución de cloruro de sodio produce el NaCl original. En este capítulo se centrará la atención en los procesos de disolución de este tipo, en los cuales no ocurren reacciones irreversibles entre sus componentes.

La facilidad con la que se disuelve un soluto depende de dos factores que acompañan al proceso: 1) el cambio de energía y 2) el cambio de desorden (llamado cambio de entropía). En el siguiente capítulo se estudiará en detalle cómo estos dos factores influyen en muchos tipos de cambios físicos y químicos. Por ahora se hará notar que un proceso *se favorece* por 1) una *disminución de la energía* del sistema que corresponde a un *proceso exotérmico* y 2) un *incremento del desorden*, o aleatoriedad, del sistema.

▶ Los solutos iónicos que no reaccionan con el solvente experimentan solvatación, la cual es un tipo de proceso en la que las moléculas del solvente son atraídas, en cúmulos orientados, hacia las partículas de soluto.

Veremos el primero de estos factores. El cambio de energía que acompaña al proceso de disolución recibe el nombre de **calor de solución**, $\Delta H_{\text{solución}}$. Esto depende fundamentalmente de la intensidad con que interactúan las partículas del soluto y del solvente. Si una solución se calienta conforme se va disolviendo una sustancia, se está desprendiendo energía en forma de calor. Un valor negativo de $\Delta H_{\text{solución}}$ indica desprendimiento de calor, y el proceso se denomina *exotérmico*. Cuanto más negativos (menos positivos) sean los valores de $\Delta H_{\text{solución}}$, tanto más favorecen el proceso de disolución.

El océano es una solución de muchos compuestos distintos. En este capítulo se estudiarán la formación y propiedades de una solución.

En un líquido puro, todas las fuerzas intermoleculares ocurren entre moléculas semejantes. Cuando se mezclan un líquido y un soluto, cada molécula entonces interactúa con moléculas (o iones) diferentes, así como con moléculas iguales. La fuerza relativa de estas interacciones permite determinar el grado de solubilidad de un soluto en un solvente. Las interacciones más importantes que influyen en la disolución de un soluto en un solvente son:

a. Las atracciones débiles soluto-soluto favorecen la solubilidad.
b. Las atracciones débiles solvente-solvente favorecen la solubilidad.
c. Las atracciones fuertes soluto-solvente favorecen la solubilidad.

En la figura 14.1 se ilustra la interacción entre estos factores. Las atracciones intermoleculares o interiónicas entre las partículas del soluto puro deben superarse (etapa a) para que se disuelva el soluto. En esta parte del proceso se necesita una *absorción* de energía (*endotérmico*). Al separar las moléculas de solvente unas de otras (etapa b) para "hacer espacio" para las partículas de soluto también requiere de una *absorción* de energía (endotérmica). Sin embargo, *se desprende* energía a medida que las partículas de soluto y las moléculas de solvente interactúan en la solución (etapa c, exotérmica). El proceso de disolución global es exotérmico (y favorable) si la cantidad de calor

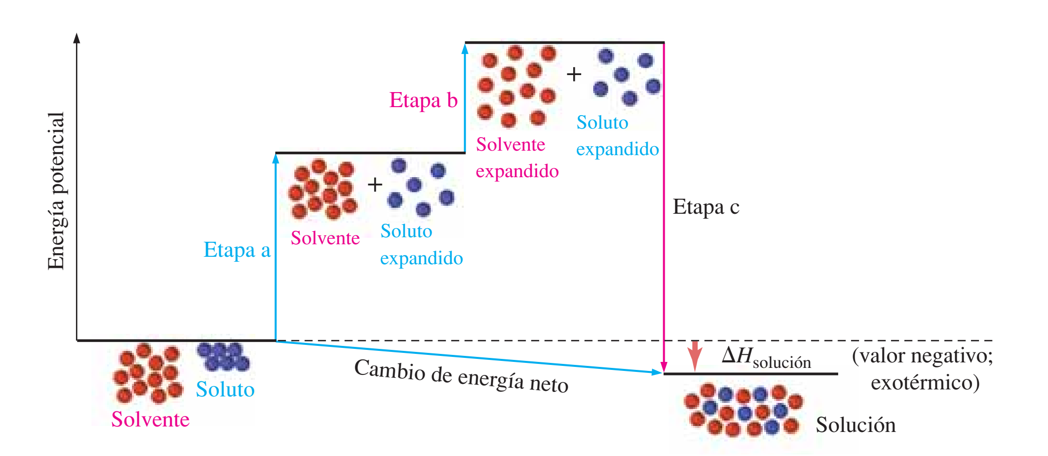


Figura 14.1 Diagrama que representa los cambios de energía asociados con la secuencia hipotética de tres etapas de un proceso de disolución, en este caso de un soluto sólido disolviéndose en un solvente líquido. (Pueden aplicarse consideraciones semejantes a otras combinaciones similares.) El proceso que aquí se representa es exotérmico. La cantidad de calor que se absorbe en las etapas a y b es menor que la que se desprende en la etapa c. En un proceso *endotérmico* (que no se muestra), el contenido de calor de solución sería *mayor* que el del solvente más el soluto originales. Por lo tanto, la cantidad de energía que absorbe en las etapas a y b sería *mayor* que la cantidad de calor que se libera en la etapa c.

▶ Los cambios de energía pueden considerarse por separado, aunque el proceso real no tenga lugar en etapas separadas.

que se absorbe en las etapas hipotéticas a y b es menor que la cantidad de energía que se libera en la etapa c. El proceso es endotérmico (y desfavorable) si la cantidad de energía que se absorbe en las etapas a y b es mayor que la cantidad de calor que se libera en la etapa c.

Sin embargo, muchos sólidos se disuelven en líquidos mediante procesos *endotérmicos.* La razón por la que pueden ocurrir estos procesos es que la endotermicidad puede superarse por un gran incremento de desorden del soluto durante el proceso de disolución. Las partículas del soluto están muy ordenadas en un cristal sólido, pero tienen libertad de moverse de forma aleatoria en soluciones líquidas. De igual manera, el grado de desorden del solvente aumenta conforme se va formando la solución, debido a que, entonces, las moléculas del solvente se encuentran en un medio más aleatorio. Éstas están rodeadas por una mezcla de partículas del soluto y del solvente.

▶ La disolución de NaF en agua es uno de los casos aislados en los que el proceso de disolución no conlleva un incremento global de desorden. Las moléculas de agua se ordenan más alrededor de los iones pequeños F^-, lo cual se debe a la formación de puentes de hidrógeno fuertes entre las moléculas del H_2O y los iones F^-.

$$\begin{matrix} O-H\cdots F^-\cdots H-O \\ | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ H \qquad\qquad\qquad\quad H \end{matrix}$$

Sin embargo, la cantidad de calor que se libera al mezclarlos supera la desventaja de este ordenamiento.

Casi todos los procesos de disolución están acompañados de incremento global del desorden. Por lo tanto, el factor de desorden suele ser *favorable* para la solubilidad. Entonces, el factor determinante es si el calor de solución (energía) también favorece la disolución o, si no lo hace, si éste es lo suficientemente pequeño como para ser superado por los efectos favorables del aumento de desorden. Por ejemplo, en los gases las moléculas están tan separadas que las fuerzas intermoleculares son muy débiles. Por lo tanto, cuando los gases se mezclan, los cambios de las fuerzas intermoleculares son mínimos. Así, el incremento de desorden muy favorable que acompaña al mezclado siempre es más importante que los posibles cambios en las atracciones intermoleculares (energía). En consecuencia, los gases que no reaccionan unos con otros siempre podrán mezclarse en cualquier proporción.

Los tipos más comunes de soluciones son aquellas en las que el solvente es líquido. En varias de las secciones siguientes estudiaremos en más detalle las soluciones líquidas.

14.2 Disolución de sólidos en líquidos

La capacidad de un sólido para disolverse depende en gran medida de su energía de la red cristalina, esto es, la fuerza de las atracciones entre las partículas que conforman el sólido. La **energía de la red cristalina** se define como el cambio de energía que acompaña a la formación de una mol de unidades formulares en estado cristalino a partir de sus partículas componentes en estado gaseoso. Este proceso siempre es exotérmico, esto es, la energía de la red cristalina siempre es *negativa*. En un sólido iónico, el proceso se escribe como

NALICE

Una energía de la red cristalina muy negativa indica atracciones muy fuertes en el sólido.

$$M^+(g) + X^-(g) \longrightarrow MX(s) + \text{energía}$$

La cantidad de energía que abarca este proceso depende de la atracción electrostática entre los iones en el sólido. Cuando estas atracciones son intensas debido a las altas cargas o a los tamaños de iones pequeños, se desprende una gran cantidad de energía conforme se forma el sólido y, por lo tanto, aumenta su estabilidad.

El proceso inverso de la reacción de formación de cristales es la separación del cristal en iones separados en fase gaseosa.

$$MX(s) + \text{energía} \longrightarrow M^+(g) + X^-(g)$$

Este proceso puede considerarse como la primera etapa hipotética (etapa a de la figura 14.1) de formación de una solución de un sólido en un líquido. Es siempre endotérmico. Cuanto más pequeña sea la magnitud de la energía de la red cristalina (una medida de las interacciones soluto-soluto), tanto más pronta será la disolución porque debe suministrarse menos energía para iniciar el proceso de disolución.

Si el solvente es agua, la energía que debe suministrarse para expandir el solvente (etapa b de la figura 14.1) es la que se necesita para romper algunos de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua.

El tercer factor que contribuye al calor de solución es el grado al que las moléculas del solvente interactúan con las partículas del sólido. El proceso mediante el cual las moléculas del solvente rodean e interactúan con los iones o moléculas del soluto recibe el nombre de **solvatación**. Cuando el solvente es agua, el término más específico es **hidratación**. La **energía de hidratación** (igual a la suma de las etapas b y c de la figura 14.1) se define como el cambio de energía (exotérmica) involucrada en la hidratación (exotérmica) de una mol de iones gaseosos.

▶ La energía de hidratación también se conoce con el nombre de **calor de hidratación**.

$$M^{n+}(g) + xH_2O(\ell) \longrightarrow M(OH_2)_x^{\,n+} + \text{energía} \qquad \text{(por catión)}$$

$$X^{y-}(g) + rH_2O(\ell) \longrightarrow X(H_2O)_r^{\,y-} + \text{energía} \qquad \text{(por anión)}$$

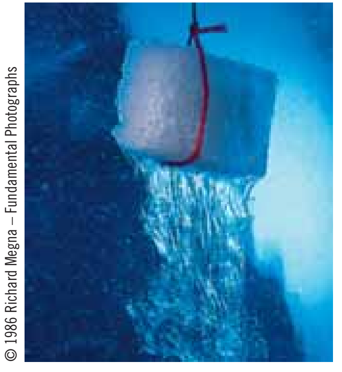
Por lo general, la energía de hidratación es muy exotérmica en compuestos iónicos o en compuestos covalentes polares debido a que las moléculas polares del agua interactúan en forma notable con los iones y moléculas polares. De hecho, los únicos solutos que son considerablemente solubles en agua experimentan disociación o ionización o son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua.

El calor global de solución de un sólido que se disuelve en un líquido es igual al calor de solvatación menos la energía de la red cristalina.

$$\Delta H_{\text{solución}} = (\text{calor de solvatación}) - (\text{energía de la red cristalina})$$

Recuerde que los dos términos a la derecha son siempre negativos.

Los sólidos no polares, como el naftaleno ($C_{10}H_8$), casi no se disuelven en solventes polares, como el agua, porque la atracción entre las dos sustancias no es significativa. Esto es cierto, a pesar de que la energía de la red cristalina de los sólidos que se componen de moléculas no polares es mucho menos negativa (de menor magnitud) que la de los sólidos iónicos. El naftaleno se disuelve fácilmente en solventes no polares, como el benceno, porque no existen fuerzas de atracción potentes entre las moléculas del soluto o entre las moléculas del solvente. En estos casos, el incremento de desorden rige al proceso; estos hechos permiten explicar la observación de que "*lo semejante disuelve a lo semejante*".

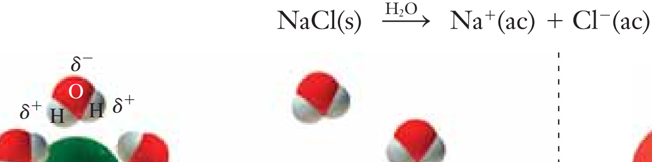


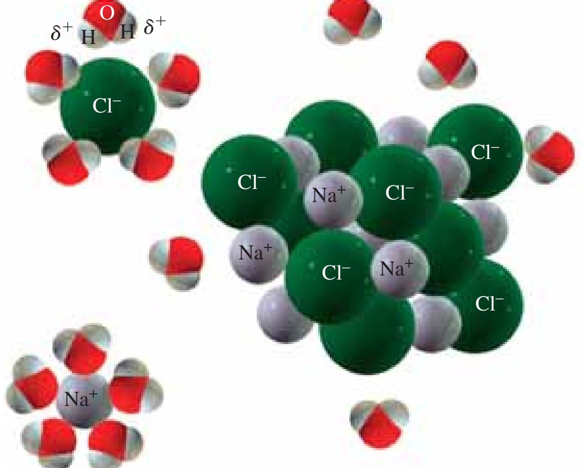
Un cubo de azúcar se disuelve con lentitud y la solución más densa rica en azúcar puede verse descendiendo a través del solvente menos denso.

El enunciado "lo semejante disuelve a lo semejante" significa que los solventes polares disuelven a los solutos iónicos y moleculares de tipo polar y que los solventes no polares disuelven a los solutos moleculares de tipo no polar.

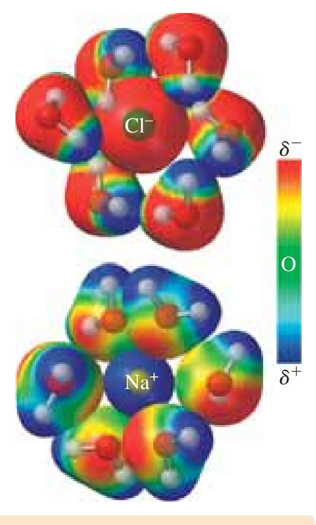
Considere lo que sucede cuando un trozo de cloruro de sodio, un sólido iónico típico, se coloca en agua. Como se muestra en la figura 14.2, las partes $\delta+$ de las moléculas de agua (átomos de H) atraen a los iones cloruro negativos de la superficie del NaCl sólido. De igual manera, las partes $\delta-$ de las moléculas de H_2O (átomos de O) se orientan por sí mismas hacia los iones Na^+ y los solvatan. Estas atracciones ayudan a vencer las fuerzas que mantienen a los iones unidos al cristal y el NaCl se disuelve en el H_2O.

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + Cl^-(ac)$$



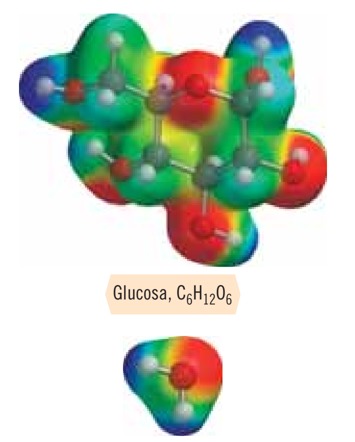


A El rol de las atracciones electrostáticas en la disolución de NaCl en agua. La δ^+ H de la molécula polar de H_2O ayuda a desprender al Cl^- del cristal. De igual manera, la δ^- del O atrae al Na^+. Una vez que ambos tipos de iones quedan separados del cristal, las moléculas de agua los rodean para completar el proceso de hidratación.



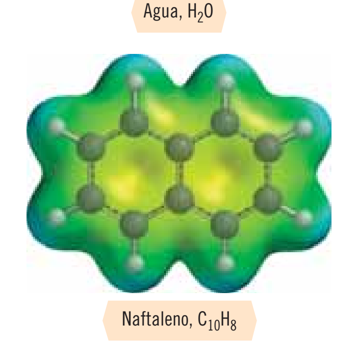
B Las gráficas electrostáticas ilustran la atracción de las porciones positivas (*azul*) de las moléculas de agua hacia los iones negativos y la atracción de las porciones negativas (*rojo*) de las moléculas de agua hacia los iones positivos.

Figura 14.2 Interacción de las moléculas de agua con cationes Na^+ y aniones Cl^-



Glucosa, $C_6H_{12}O_6$

Agua, H_2O



Naftaleno, $C_{10}H_8$

Al igual que todos los azúcares, la glucosa es bastante polar y se disuelve en agua, la cual también es muy polar. El naftaleno es no polar e insoluble en agua.

© Charles Steele

El nitrato de amonio (NH_4NO_3) sólido se disuelve en agua mediante un proceso muy endotérmico, pues absorbe calor de sus alrededores. Se utiliza en los paquetes de enfriamiento instantáneo en tratamientos preliminares de lesiones como esguinces y contusiones, para minimizar la hinchazón.

ANALICE

La **densidad de carga** (relación carga/radio) es la carga iónica dividida entre el radio iónico en angstroms. Revise con cuidado el tamaño de los iones de la figura 5.4.

▶ Por simplicidad, se omitirá con frecuencia la designación (ac) de los iones disueltos. Recuerde que todos los iones están hidratados en solución acuosa, se indique esto o no.

▶ Un valor negativo del calor de hidratación indica que se *desprende* calor durante la hidratación.

Tabla 14.1 Radios iónicos, relación carga/radio y energía de hidratación de algunos cationes

Ion	Radio iónico (Å)	Relación carga /radio	Energía de hidratación (kJ/mol)
K^+	1.52	0.66	−351
Na^+	1.16	0.86	−435
Li^+	0.90	1.11	−544
Ca^{2+}	1.14	1.75	−1650
Fe^{2+}	0.76	2.63	−1980
Zn^{2+}	0.74	2.70	−2100
Cu^{2+}	0.72	2.78	−2160
Fe^{3+}	0.64	4.69	−4340
Cr^{3+}	0.62	4.84	−4370
Al^{3+}	0.68	4.41	−4750

Cuando se escribe Na^+(ac) y Cl^-(ac), se hace referencia a iones hidratados. El número de moléculas de H_2O unidas a cada ion difiere según los iones. Se considera que los iones sodio están hexahidratados, esto es, el Na^+(ac) probablemente representa a $[Na(OH_2)_6]^+$. Casi todos los cationes en solución acuosa están rodeados por cuatro o hasta nueve moléculas de H_2O, siendo seis lo más común. Por lo general, los cationes grandes pueden acomodar más moléculas de H_2O que los cationes pequeños.

Muchos sólidos muy solubles en agua son compuestos iónicos. Comúnmente, las magnitudes de las energías de la red cristalina aumentan conforme se incrementa la carga y disminuye el tamaño de los iones; es decir, el tamaño de la energía de la red aumenta a medida que aumenta la densidad de las cargas iónicas y, por consiguiente, también se incrementa la fuerza de las atracciones electrostáticas en el cristal. La energía de hidratación varía en el mismo orden (tabla 14.1). Como se indicó, la energía de la red cristalina y la energía de hidratación son en general de menor magnitud en sólidos moleculares que en sólidos iónicos.

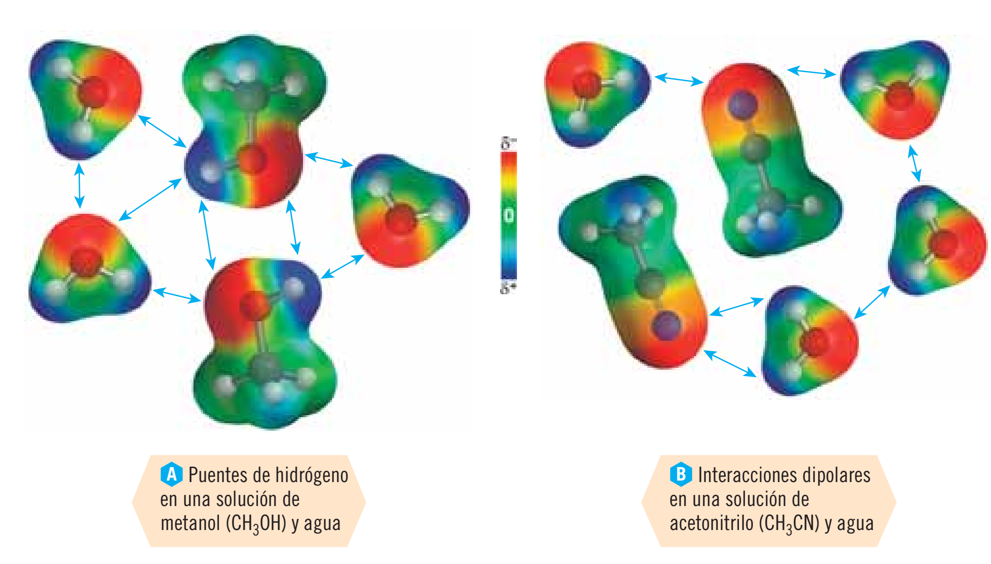
En el proceso de disolución, la hidratación y el efecto de las atracciones en un cristal son fenómenos que se oponen entre sí. Las energías de hidratación y de la red suelen ser casi de la misma magnitud en especies de carga baja, de modo que, por lo común, se cancelan entre sí. En consecuencia, en muchas sustancias iónicas, el proceso de disolución es ligeramente endotérmico. El nitrato de amonio, NH_4NO_3, es un ejemplo de una sal que se disuelve de manera endotérmica. Esta propiedad se aprovecha en los paquetes de "enfriamiento instantáneo" para el tratamiento de esguinces y otras lesiones menores. En una bolsa de plástico se empacan por separado nitrato de amonio y agua; esta división los mantiene separados y se rompe con facilidad con un ligero apretón; conforme el nitrato de amonio se disuelve en el agua, la mezcla absorbe calor de sus alrededores y la bolsa se vuelve fría al tacto.

Diversos sólidos iónicos se disuelven con desprendimiento de calor. Algunos ejemplos son el sulfato de sodio anhidro, Na_2SO_4; acetato de calcio, $Ca(CH_3COO)_2$; cloruro de calcio, $CaCl_2$; y el sulfato de litio monohidratado, $Li_2SO_4 \cdot H_2O$.

Conforme aumenta la relación carga/radio (densidad de carga) de los iones de los sólidos iónicos, el aumento de la magnitud de la energía de la red cristalina suele ser más grande que el de la energía de hidratación. Esto hace que la disolución de los sólidos que poseen iones de carga grande —como el fluoruro de aluminio, AlF_3; óxido de magnesio, MgO, y óxido de cromo(III), Cr_2O_3— sea demasiado exotérmica para ser solubles en agua.

14.3 Disolución de líquidos en líquidos (miscibilidad)

El término **miscibilidad** se usa para describir la capacidad de un líquido para disolverse en otro. Como se hizo en el caso de las soluciones sólido-líquido, los tres tipos de interacciones de atracción (soluto-soluto, solvente-solvente y solvente-soluto) deben considerarse para las soluciones líquido-líquido. Puesto que la atracción soluto-soluto suele ser mucho más débil en los solutos líquidos que en los solutos sólidos, este factor es menos importante y, por esta razón, el proceso de mezclado suele ser exotérmico en líquidos miscibles. Los líquidos polares tienden a interactuar bastante y se disuelven con facilidad en otros líquidos polares. El metanol (CH_3OH), etanol (CH_3CH_2OH), acetonitrilo (CH_3CN) y ácido sulfúrico (H_2SO_4) son líquidos polares y



A Puentes de hidrógeno en una solución de metanol (CH_3OH) y agua

B Interacciones dipolares en una solución de acetonitrilo (CH_3CN) y agua

Figura 14.3 Las moléculas tienden a ordenarse por sí mismas para que sea máxima la atracción entre ellas y lo hacen poniendo en contacto regiones de carga opuesta, en tanto que reducen al mínimo las repulsiones separando regiones de carga semejante. En esta representación, los colores de cada molécula van del azul (regiones más positivas) al rojo (regiones más negativas).

© Ryan McVay/Getty Images

Las moléculas no polares de aceite no atraen a las moléculas polares de agua; por lo tanto, el aceite y el agua son inmiscibles. Las moléculas polares de agua se atraen con mucha fuerza entre sí, lo cual obliga a las moléculas no polares del aceite a "amontonarse". El aceite es menos denso que el agua y por eso flota en ésta.

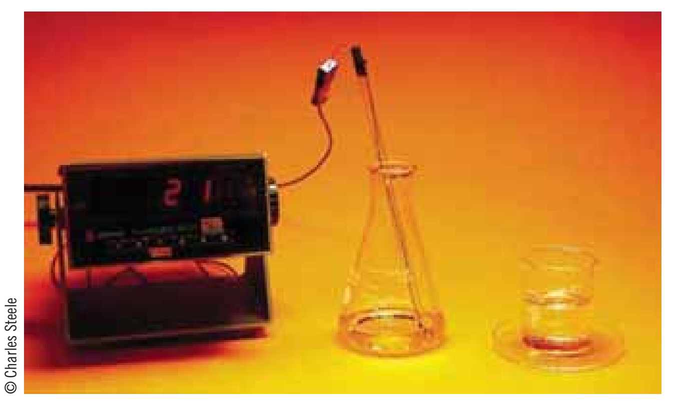
solubles en casi todos los solventes polares (como el agua). Los puentes de hidrógeno entre el metanol y las moléculas de agua y las interacciones dipolares entre el acetonitrilo y las moléculas de agua se representan en la figura 14.3.

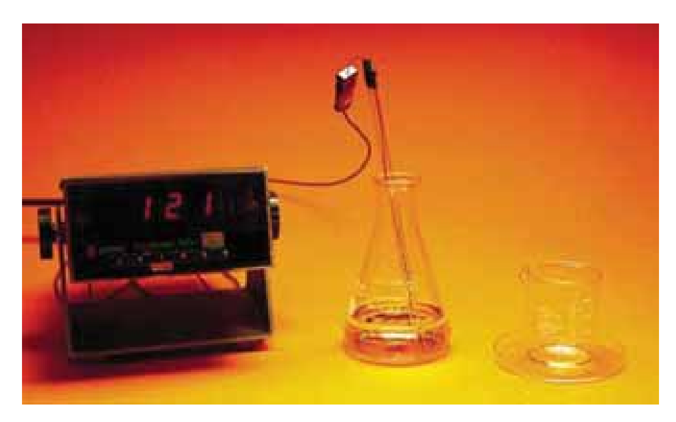
► El puente de hidrógeno y las interacciones dipolares se estudiaron en la sección 13.2.

Debido a que los puentes de hidrógeno entre el ácido sulfúrico (H_2SO_4) y el agua son tan fuertes, se desprende una gran cantidad de calor cuando el ácido sulfúrico concentrado se diluye en agua (figura 14.4). Esto provoca que la solución hierva y salpique. Si el componente principal de la mezcla es el agua, este calor puede absorberse con un incremento de temperatura menor debido al calor específico anormalmente alto del H_2O. Por esta razón, *el ácido sulfúrico (así como los demás ácidos minerales) siempre debe diluirse agregando, con lentitud y cuidado, el ácido al agua. Nunca debe agregarse agua al ácido.* Si hubiera salpicaduras cuando se agrega ácido al agua, lo que salpica es agua en su mayor parte, no ácido concentrado corrosivo que al principio tiende a quedarse en el fondo del contenedor.

► Cuando se agrega agua al ácido concentrado, el peligro se debe más a la salpicadura del propio ácido que al vapor del agua en ebullición.

Los líquidos no polares que no reaccionan con el solvente, en general, no son muy solubles en líquidos polares debido a la ausencia de fuerzas de interacción. Se dice que son *inmiscibles.* Sin embargo, los líquidos no polares suelen ser muy solubles (*miscibles*) en otros líquidos no polares. Entre moléculas no polares (semejantes o diferentes) sólo existen fuerzas de dispersión, las cuales son débiles y se superan con facilidad. En consecuencia, cuando se mezclan dos líquidos no polares, sus moléculas sólo se "deslizan" entre sí.





© Charles Steele

Figura 14.4 Cuando se agrega 50 ml de ácido sulfúrico, H_2SO_4, a 50 ml de agua, el calor que se desprende hace que la temperatura aumente 100 °C (de 21 °C a 121 °C).

14.4 Disolución de gases en líquidos

Con base en la sección 13.2 y la explicación siguiente, es de esperarse que los gases polares sean más solubles en solventes polares y que los gases no polares sean más solubles en líquidos no polares. Aunque el dióxido de carbono y el oxígeno son gases no polares, se disuelven un poco en agua; el CO_2 es un poco más soluble debido a que reacciona con el agua, en cierto grado, para formar ácido carbónico, H_2CO_3. A su vez, éste se ioniza un poco en dos etapas para dar iones hidrógeno, iones bicarbonato y iones carbonato.

▶ El dióxido de carbono es un anhídrido ácido, es decir, un “ácido sin agua”. Como se vio en la sección 5.9, muchos óxidos de los no metales, como el N_2O_5, SO_3 y P_4O_{10}, también son anhídridos ácidos.

© Charles Steele

Sumergida en agua, esta planta verde oxida el agua para formar oxígeno gaseoso. Una pequeña cantidad del oxígeno se disuelve en el agua y el exceso de oxígeno forma burbujas de gas. El oxígeno gaseoso de las burbujas y el oxígeno disuelto están en equilibrio entre sí.

$$CO_2(g) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_2CO_3(ac) \qquad \text{ácido carbónico (sólo hay en solución)}$$

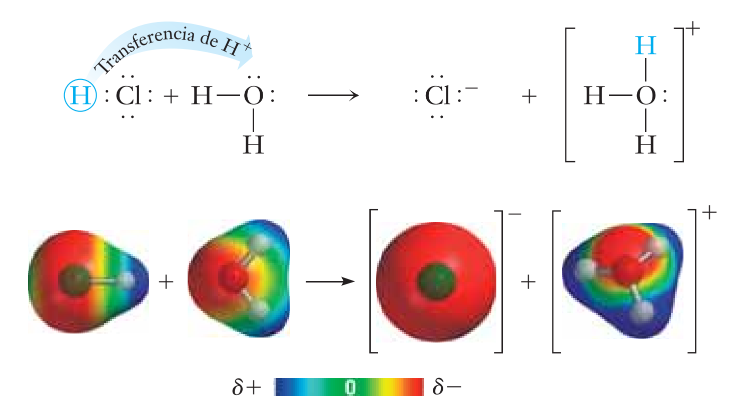
$$H_2CO_3(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + HCO_3^-(ac)$$

$$HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons H^+(ac) + CO_3^{2-}(ac)$$

En un litro de agua a 25 °C y a una atmosfera de presión se disuelven aproximadamente 1.45 gramos de CO_2 (0.0329 moles).

El oxígeno, O_2, es menos soluble en agua que el CO_2, pero se disuelve en grado apreciable debido a las fuerzas de dispersión (dipolos inducidos, sección 13.2). En un litro de agua a 25 °C y a una atmosfera de presión se disuelven aproximadamente sólo 0.041 gramos de O_2 (1.3×10^{-3} moles). Esto es suficiente para el sustento de la vida acuática.

Los haluros de hidrógeno (HF, HCl, HBr y HI) son gases covalentes polares. En fase gaseosa, las interacciones entre las moléculas que están bastante separadas no son muy fuertes; por lo tanto, la atracción soluto-soluto es mínima. Debido a la polaridad de los haluros de hidrógeno y a la hidratación de sus iones, el proceso de disolución en agua es exotérmico. Las soluciones que resultan, llamadas ácidos halohídricos, contienen en forma predominante HX ionizado (X = Cl, Br, I). La ionización abarca la *protonación* de una molécula de agua por el HX para dar un ion hidrógeno hidratado, H_3O^+, y el ion haluro X^- (también hidratado).



▶ Las soluciones acuosas de HCl, HBr y HI son ácidos fuertes (sección 6.1, parte 2, y sección 10.7). El HF acuoso es un ácido débil.

© Charles Steele

Solución saturada de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, en agua. Conforme el H_2O se evapora, se forman cristales azules de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Estos se encuentran en equilibrio dinámico con la solución saturada.

El HF se ioniza muy poco en solución acuosa debido al enlace covalente fuerte. Por otra parte, el enlace polar entre H y los átomos pequeños de F del HF provocan la formación de puentes de hidrógeno muy fuertes entre el agua y las moléculas de HF, en gran parte intactas.

δ+ δ− δ+ δ−
H—O:---H—F: (con H unido al O, δ+) así como H—F:---H—O: (con H unido al O, δ+)

δ+ 0 δ−

Los únicos gases que se disuelven de manera apreciable en agua son los que pueden formar puentes de hidrógeno (como el HF), los que se ionizan en forma amplia (como el HCl, HBr y HI) y los que reaccionan con el agua (como el CO_2 o el SO_3).

▶ El ácido clorhídrico concentrado, HCl(ac), es una solución al 40% de HCl gaseoso en agua.

14.5 Velocidad de disolución y saturación

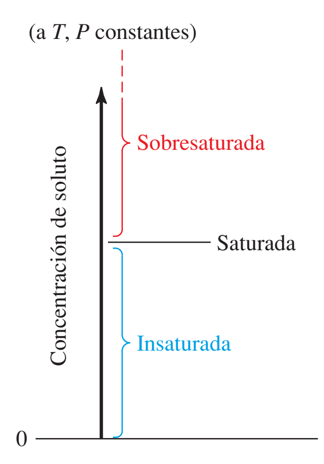
A una temperatura dada, la velocidad de la disolución de un sólido aumenta si los cristales grandes se muelen hasta pulverizarlos. Con la pulverización se incrementa el área de superficie, la cual, a su vez, hace que aumente el número de iones o moléculas de soluto en contacto con el solvente. Cuando un sólido se coloca en agua, parte de sus partículas se solvatan y se disuelven. La velocidad de este proceso disminuye conforme pasa el tiempo debido a que el área de superficie de los cristales se va haciendo cada vez menor. Al mismo tiempo, aumenta el número de partículas de soluto en la solución, de modo que chocan con más frecuencia contra el sólido y algunas de estas colisiones producen recristalización. La velocidad de los dos procesos opuestos se iguala después de cierto tiempo. En este punto, el sólido y los iones disueltos establecen un equilibrio entre sí.

▶ En todas las soluciones saturadas se establecen equilibrios dinámicos; por ejemplo, hay un intercambio continuo de moléculas de oxígeno en la superficie del agua de un recipiente abierto. Esto es muy importante para los peces, pues de esta manera "respiran" oxígeno disuelto.

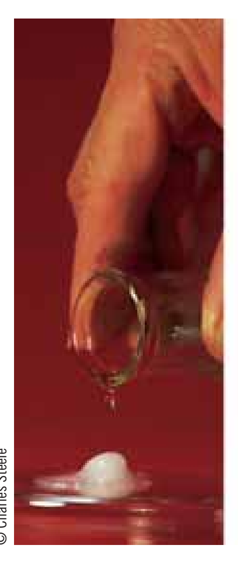
$$\text{sólido} \underset{\text{cristalización}}{\overset{\text{disolución}}{\rightleftharpoons}} \text{partículas disueltas}$$

Se dice que esta solución es **saturada**. La saturación ocurre a muy bajas concentraciones de las especies disueltas para sustancias ligeramente solubles y a altas concentraciones para las sustancias muy solubles. Cuando se introducen cristales imperfectos en soluciones saturadas de sus iones, los defectos superficiales de los cristales se "restauran" con lentitud casi sin que aumente la masa del sólido. Por lo general, después de cierto tiempo, se ven pocos cristales, pero más grandes. Estas observaciones dan prueba de la naturaleza dinámica del equilibrio de solubilidad. Una vez que se establece el equilibrio, no se disuelve más sólido sin la cristalización simultánea de una masa igual de iones disueltos.

A mayor temperatura, aumenta la solubilidad de muchos sólidos. Las **soluciones sobresaturadas** tienen una concentración de soluto superior a la de las soluciones saturadas. Éstas pueden prepararse por saturación de una solución a temperatura elevada. La solución saturada se deja enfriar con lentitud, sin agitarla, a una temperatura a la cual el soluto es menos soluble. En este punto, la solución sobresaturada es *metaestable* (estable por un tiempo). Esto puede considerarse como un estado de seudoequilibrio en el cual el sistema se encuentra a mayor energía que su estado más estable. En tal caso, el soluto aún no llega a organizarse lo suficiente como para que se inicie la cristalización. En una solución sobresaturada se forman cristales de inmediato si ésta se somete a una ligera perturbación o si se "siembra" con una partícula de polvo o cristal diminuto. En estas condiciones se cristaliza suficiente sólido hasta que la solución queda saturada (figura 14.5).

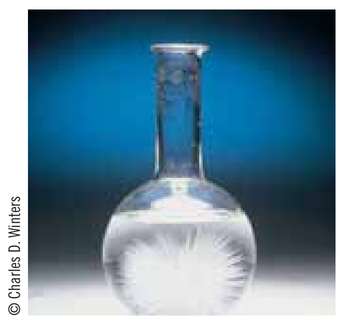


Se dice que una solución que contiene una cantidad de soluto mayor a la que normalmente tiene en la saturación está sobresaturada. Se dice que una solución que contiene una cantidad de soluto menor a la que se requiere para alcanzar la saturación está insaturada.



© Charles Steele

Figura 14.5 Una solución sobresaturada puede cristalizarse al vaciarla con mucha lentitud sobre un cristal semilla. En estas fotografías se utilizó una solución sobresaturada de acetato de sodio.



© Charles D. Winters

Los cristales de acetato de sodio ($NaCH_3OO$) se forman con mucha velocidad en una solución sobresaturada cuando se añade una cantidad pequeña de soluto.

14.6 Efecto de la temperatura en la solubilidad

En la sección 13.6 se presentó el principio de LeChatelier, el cual establece que *cuando un sistema en equilibrio se somete a un estrés, el sistema responde de forma que contrarresta el estrés*. Recuerde que en los procesos exotérmicos se libera calor y en los procesos endotérmicos se absorbe calor.

Exotérmico: reactivos $\longrightarrow$ productos + calor

Endotérmico: reactivos + calor $\longrightarrow$ productos

Muchos sólidos iónicos se disuelven en procesos endotérmicos. Su solubilidad en agua suele *aumentar* conforme se suministra calor y aumenta la temperatura. Por ejemplo, el KCl se disuelve de manera endotérmica.

$$KCl(s) + 17.2\ kJ \xrightarrow{H_2O} K^+(ac) + Cl^-(ac)$$

En la figura 14.6 se observa que la solubilidad del KCl aumenta conforme sube la temperatura, ya que se dispone de más calor para incrementar el proceso de disolución. La elevación de la temperatura (adición de *calor*) causa un estrés en el equilibrio de solubilidad. Este estrés favorece el proceso en el cual se *absorbe* calor. En este caso, se disuelve más KCl.

Algunos sólidos, como el Na_2SO_4 anhidro y muchos gases y líquidos, se disuelven en procesos exotérmicos. Su solubilidad suele disminuir conforme aumenta la temperatura. La solubilidad del O_2 en agua disminuye (34%) de 0.041 gramos por litro de agua a 25 °C a 0.027 gramos por litro a 50 °C. La elevación de la temperatura de los ríos y lagos debido a la descarga de agua caliente de desecho de las plantas industriales y nucleoeléctricas recibe el nombre de **contaminación térmica**. Un ligero incremento de la temperatura del agua provoca una disminución pequeña, pero significativa, de la concentración del oxígeno disuelto. Debido a esto, el agua deja de ser sustento de la vida marina como sucede en condiciones ordinarias.

El yodo sólido, I_2, se disuelve poco en agua dando una solución anaranjada, la cual no se mezcla con el tetracloruro de carbono no polar, CCl_4, (*izquierda*). Luego de agitar el embudo de separación y dejar que los líquidos se separen (*derecha*), la fase acuosa superior adquiere un color anaranjado más claro y la capa inferior de CCl_4 adquiere una coloración más intensa. Esto se debe a que el yodo es más soluble en el tetracloruro de carbono no polar que en agua; gran parte del yodo se disuelve de modo preferente en la fase inferior (CCl_4). El diseño del embudo de separación permite drenar la capa inferior (más densa). Puede agregarse más CCl_4 limpio y repetirse el proceso. Este método de separación recibe el nombre de *extracción*. En ella se aprovecha la solubilidad diferente del soluto en dos líquidos inmiscibles

El acetato de calcio, $Ca(CH_3COO)_2$, es más soluble en agua fría que en agua caliente. Cuando se calienta una solución concentrada fría de acetato de calcio, se precipita el acetato de calcio sólido.

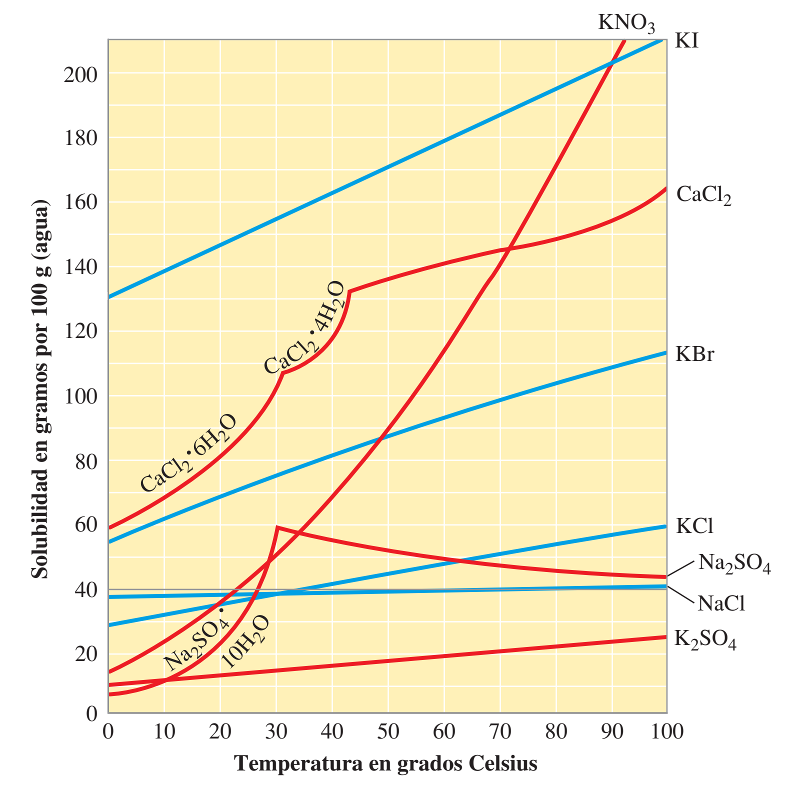
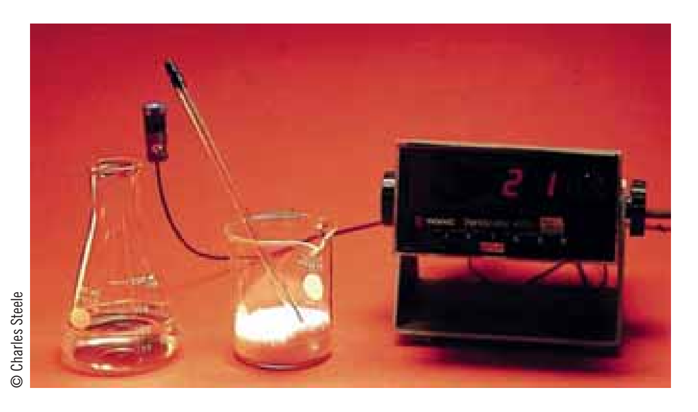
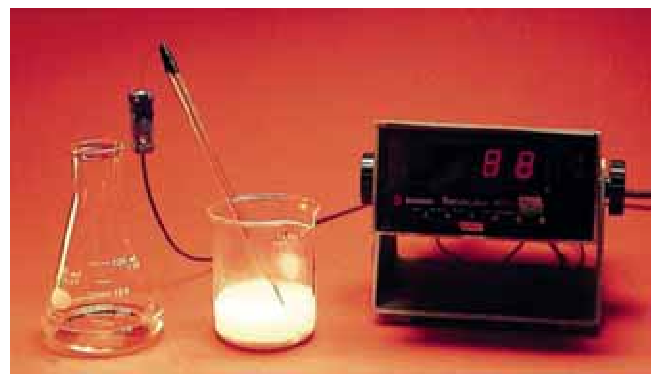


Figura 14.6 Gráfica en que se ilustra el efecto de la temperatura en la solubilidad de algunas sales. Algunos compuestos existen ya sea como sustancias cristalinas no hidratadas o como cristales hidratados. La forma cristalina hidratada y no hidratada de los mismos compuestos suele tener solubilidad diferente debido a las distintas fuerzas de atracción en los sólidos. La discontinuidad de las curvas de solubilidad del $CaCl_2$ y del Na_2SO_4 se debe a las transiciones entre las formas cristalinas hidratada y no hidratada.





© Charles Steele

La solución de cloruro de calcio anhidro, $CaCl_2$, en agua es muy exotérmica. Aquí, la temperatura aumentó de 21 °C a 88 °C. Este proceso de disolución se utiliza en los paquetes comerciales de calor instantáneo para el tratamiento rápido de las lesiones que requieren calor.

14.7 Efecto de la presión en la solubilidad

Un cambio de presión no influye de forma apreciable en la solubilidad de sólidos o líquidos en líquidos; sin embargo, la solubilidad de los gases en todos los solventes aumenta a medida que se incrementa la presión parcial de los gases (figura 14.7). El agua carbonatada es una solución saturada de dióxido de carbono en agua a presión; cuando se abre una lata o botella de una bebida carbonatada, la presión en la superficie de la bebida se reduce a la presión atmosférica, por lo que salen muchas burbujas de CO_2 de la solución. Si el recipiente se deja abierto, la bebida se “apaga” debido a que el CO_2 escapa.

La **ley de Henry** se aplica a gases que no reaccionan con el solvente en que se disuelven (o, en algunos casos, gases que reaccionan de manera incompleta). Suele enunciarse como sigue.

© Charles D. Winters

Las bebidas carbonatadas sirven para ejemplificar la ley de Henry. Cuando se abre la botella, se interrumpe el equilibrio y se forman burbujas de gas CO_2 dentro del líquido que suben a la superficie. Después de cierto tiempo, se establece un equilibrio entre el CO_2 atmosférico y el CO_2 disuelto.

A cualquier temperatura dada, la concentración o solubilidad de un gas en un líquido es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la solución.

$$C_{gas} = kP_{gas}$$

P_{gas} es la presión del gas que se encuentra sobre la solución, y k es una constante para un gas en particular y un solvente a una temperatura específica. C_{gas} representa la concentración del gas disuelto y suele expresarse en términos de molaridad (consulte la sección 3.6) o fracción molar (consulte la sección 14.8). Esta relación tiene validez a concentración y presión bajas.

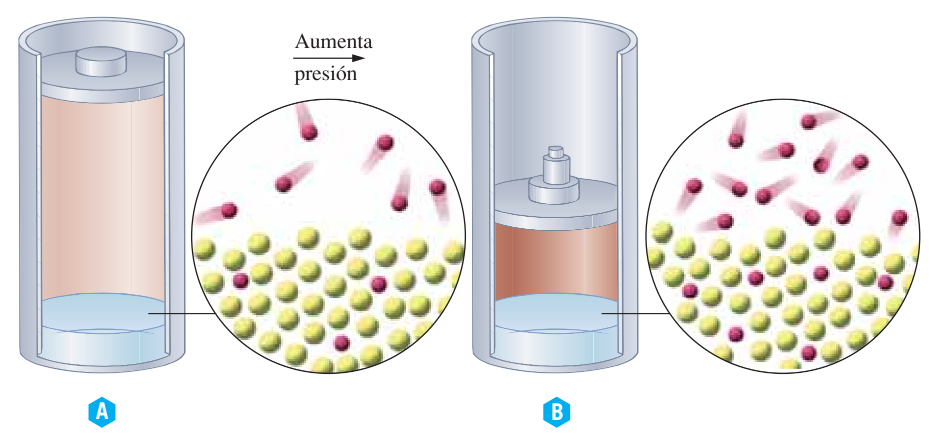


Figura 14.7 Ilustración de la ley de Henry. La solubilidad del gas (*rojo*) que no reacciona por completo con el solvente (*amarillo*) aumenta con el incremento de presión sobre el gas que está sobre la solución.

14.8 Molalidad y fracción molar

En la sección 3.6 se explicó que la concentración de las soluciones suele expresarse como porcentaje en masa de soluto o como molaridad. El estudio de muchas de las propiedades físicas de las soluciones suele ser más sencillo si la concentración se expresa en términos de molalidad o de fracciones molares (secciones 14.9 a la 14.14).

▶ La molalidad se basa en la cantidad de *solvente* y no en la de *solución*.

© Charles D. Winters

Cada vaso de precipitados contiene la cantidad de un compuesto cristalino iónico que se disuelve en 100 g de agua a 100 °C. Los compuestos son (*vaso de precipitados más a la izquierda y luego según las manecillas del reloj*): 102 gramos de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$, *anaranjado rojizo*), 191 gramos de cloruro de cobalto(II) hexahidratado ($CoCl_2 \cdot 6H_2O$, *rojo oscuro*), 341 gramos de sulfato de níquel (Ni) hexahidratado ($NiSO_4 \cdot 6H_2O$, *verde*), 203 gramos de sulfato de cobre(II) pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, *azul*), 39 gramos de cloruro de sodio (NaCl, *blanco*) y 79 gramos de cromato de potasio (K_2CrO_4, *amarillo*).

Molalidad

La **molalidad**, m, de un soluto en solución es igual a las moles de soluto *por kilogramo de solvente*.

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}}$$

Ejemplo 14.1 Molalidad

¿Cuál es la molalidad de una solución que contiene 54.6 g de CH_3OH en 108 g de agua?

Estrategia

La cantidad de soluto (CH_3OH) se convierte a moles, la cantidad de solvente (agua) se expresa en kilogramos y se aplica la definición de molalidad.

g de CH_3OH ⟶ mol de CH_3OH ↘
molalidad
g de H_2O ⟶ kg de H_2O ↗

Respuesta

$$\frac{\underline{?}\ \text{mol}}{\text{kg de } H_2O} = \frac{54.6 \text{ g de } CH_3OH}{0.108 \text{ kg de } H_2O} \times \frac{1 \text{ mol de } CH_3OH}{32.0 \text{ g de } CH_3OH} = \frac{15.8 \text{ mol de } CH_3OH}{\text{kg de } H_2O}$$

$$= CH_3OH\ 15.8\ m$$

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

A NALICE

Es muy fácil confundir molalidad (m) con molaridad (M). Ponga atención en lo que se está pidiendo.

Ejemplo 14.2 Molalidad

¿Cuántos gramos de H_2O deben usarse para disolver 50.0 gramos de sacarosa a fin de preparar una solución de sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 1.25 m?

Estrategia

La cantidad de soluto se convierte a moles ($C_{12}H_{22}O_{11}$), se despeja kilogramos de solvente (agua) de la expresión de molalidad y el resultado se expresa en gramos.

Respuesta

$$\underline{?}\ \text{mol de } C_{12}H_{22}O_{11} = 50.0 \text{ g de } C_{12}H_{22}O_{11} \times \frac{1 \text{ mol de } C_{12}H_{22}O_{11}}{342 \text{ g de } C_{12}H_{22}O_{11}} = 0.146 \text{ mol de } C_{12}H_{22}O_{11}$$

$$\text{molalidad de solución} = \frac{\text{mol de } C_{12}H_{22}O_{11}}{\text{kg de } H_2O}$$

Despejando, se obtiene

$$\text{kg de } H_2O = \frac{\text{mol de } C_{12}H_{22}O_{11}}{\text{molalidad de solución}} = \frac{0.146 \text{ mol de } C_{12}H_{22}O_{11}}{1.25 \text{ mol de } C_{12}H_{22}O_{11}/\text{kg de } H_2O}$$

$$= 0.117 \text{ kg de } H_2O = 117 \text{ g de } H_2O$$

En más ejemplos posteriores de este capítulo se calcularán algunas propiedades de esta solución.

ANALICE

El uso de factores de unidades completas lo ayudará a resolver los problemas que involucren concentración de solución en diversas unidades requeridas.

Fracción molar

Recuerde que en el capítulo 12, las **fracciones molares** X_A y X_B de cada componente de una mezcla que contiene los componentes A y B se definieron como

$$X_A = \frac{\text{núm. de mol de A}}{\text{núm. de mol de A} + \text{núm. de mol de B}} \quad \text{y} \quad X_B = \frac{\text{núm. de mol de B}}{\text{núm. de mol de A} + \text{núm. de mol de B}}$$

La fracción molar es una magnitud adimensional, esto es, no tiene unidades.

Ejemplo 14.3 Fracción molar

¿Cuál es la fracción molar del CH_3OH y del H_2O de la solución que se describió en el ejemplo 14.1? Contiene 54.6 gramos de CH_3OH y 108 gramos de H_2O.

Estrategia

La cantidad de ambos componentes se expresa en moles y luego se aplica la definición de fracción molar.

Respuesta

$$\underline{?} \text{ mol de } CH_3OH = 54.6 \text{ g de } CH_3OH \times \frac{1 \text{ mol de } CH_3OH}{32.0 \text{ g de } CH_3OH} = 1.71 \text{ mol de } CH_3OH$$

$$\underline{?} \text{ mol de } H_2O = 108 \text{ g de } H_2O \times \frac{1 \text{ mol de } H_2O}{18.0 \text{ g de } H_2O} = 6.00 \text{ mol de } H_2O$$

Ahora se calcula la fracción molar de cada componente.

$$X_{CH_3OH} = \frac{\text{núm. de mol de } CH_3OH}{\text{núm. de mol de } CH_3OH + \text{núm. de mol de } H_2O} = \frac{1.71 \text{ mol}}{(1.71 + 6.00) \text{ mol}} = 0.222$$

$$X_{H_2O} = \frac{\text{núm. de mol de } H_2O}{\text{núm. de mol de } CH_3OH + \text{núm. de mol de } H_2O} = \frac{6.00 \text{ mol}}{(1.71 + 6.00) \text{ mol}} = 0.778$$

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

NALICE

Revise: En cualquier mezcla, la suma de las fracciones molares debe ser igual a 1:

$0.222 + 0.788 = 1$

Propiedades coligativas de las soluciones

Las propiedades *físicas* de las soluciones que dependen del *número*, no del *tipo*, de partículas de soluto en una cantidad dada de solvente, reciben el nombre de **propiedades coligativas**. Hay cuatro propiedades coligativas importantes de una solución que son directamente proporcionales al número de partículas de soluto presentes. Las propiedades son: 1) abatimiento de la presión de vapor, 2) elevación del punto de ebullición, 3) depresión del punto de congelación y 4) presión osmótica. Estas propiedades de una solución dependen de *la concentración total de todas las partículas de soluto*, sin importar su naturaleza iónica o molecular, carga o tamaño. En la mayor parte de este capítulo, se considerarán los solutos *no electrolitos* (consulte la sección 6.1, parte 1); estas sustancias se disuelven para dar una mol de partículas disueltas por cada mol de soluto. En la sección 14.14 se aprenderá a modificar las predicciones que se hagan de las propiedades coligativas para explicar la formación de iones en soluciones de electrolitos.

▶ *Coligativa* significa “ligada a”.

14.9 Abatimiento de la presión de vapor y ley de Raoult

En muchos experimentos se ha demostrado que una solución que contiene un líquido *no volátil* o un sólido como soluto tiene una presión de vapor menor que la del solvente puro (figura 14.8). La presión de vapor de un líquido depende de la facilidad con que sus moléculas puedan escapar de la superficie del líquido. Cuando un soluto se disuelve en un líquido, las moléculas de soluto ocupan una parte del volumen total de la solución; por lo tanto, hay muchas menos moléculas de solvente *por unidad de área* en la superficie de la solución. Por esta razón, las moléculas del solvente se vaporizan con menor velocidad a causa de la presencia del soluto. El incremento de desorden que acompaña a la evaporación también es un factor importante; debido a que una solución está más desordenada ("más mezclada") que el solvente puro, la evaporación del solvente puro implica un mayor incremento de desorden y, por lo tanto, es más favorable. En consecuencia, el solvente puro tiene una mayor presión de vapor que la solución. El abatimiento de la presión de vapor de la solución es una propiedad coligativa. Está en función del número, y no del tipo, de partículas del soluto en la solución. Debe destacarse que la presión de vapor total de las soluciones de solutos gaseosos o líquidos de bajo punto de ebullición (volátiles) puede ser *mayor* que la de los solventes puros, de modo que esta explicación no es aplicable en este caso.

▶ Un *vapor* es un gas que se forma por ebullición o evaporación de un líquido o por sublimación de un sólido. La *presión de vapor* de un líquido es la presión (presión parcial) que ejerce el vapor en equilibrio con su líquido (consulte la sección 13.7).

El abatimiento de la presión de vapor de un solvente puro debido a la presencia de solutos *no volátiles y no ionizables* se resume en la **ley de Raoult**.

La presión de vapor de un solvente en una solución ideal es directamente proporcional a la fracción molar del solvente en la solución.

En términos matemáticos puede expresarse como

$$P_{\text{solvente}} = X_{\text{solvente}} P^0_{\text{solvente}}$$

donde X_{solvente} es la fracción molar del solvente en una solución, P^0_{solvente} es la presión de vapor del solvente *puro* y P_{solvente} es la presión de vapor del solvente *en la solución* (véase la figura 14.9). Si el soluto no es volátil, la presión de vapor de la solución se debe por completo a la presión de vapor del solvente, $P_{\text{solución}} = P_{\text{solvente}}$.

El a*batimiento* de la presión de vapor, $\Delta P_{\text{solvente}}$, se define como

$$\Delta P_{\text{solvente}} = P^0_{\text{solvente}} - P_{\text{solvente}}$$

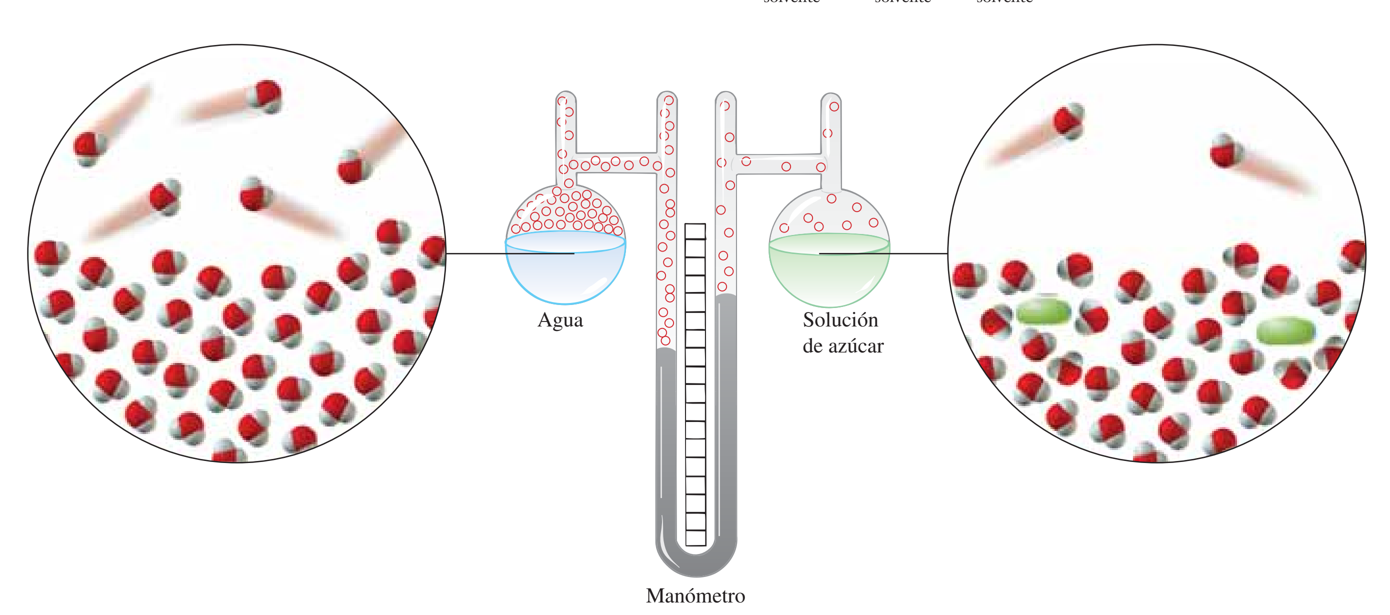


Figura 14.8 Abatimiento de la presión de vapor. Si no hay aire en el aparato, la presión sobre cada líquido se debe al vapor de agua. Esta presión es menor sobre la solución de azúcar y agua.

Por lo tanto,

$$\Delta P_{solvente} = P^0_{solvente} - (X_{solvente}P^0_{solvente}) = (1 - X_{solvente})P^0_{solvente}$$

Ahora $X_{solvente} + X_{soluto} = 1$, de modo que $1 - X_{solvente} = X_{soluto}$. El *abatimiento* de la presión de vapor puede expresarse en términos de la fracción molar del soluto.

$$\Delta P_{solvente} = X_{soluto}P^0_{solvente}$$

Las soluciones que siguen esta relación con exactitud reciben el nombre de **soluciones ideales.** Sin embargo, la presión de vapor de muchas soluciones no se comporta de manera ideal.

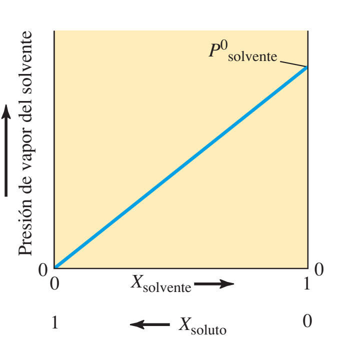


Figura 14.9 Ley de Raoult de una solución ideal de un líquido volátil. La presión de vapor que ejerce el líquido es proporcional a su fracción molar en la solución.

Ejemplo 14.4 Presión de vapor de una solución de un soluto no volátil

La sacarosa es un soluto no volátil no ionizable en agua. Determine el abatimiento de la presión de vapor a 25 °C de una solución de sacarosa 1.25 *m* del ejemplo 14.2. Considere que la solución se comporta de manera ideal y que la presión de vapor del agua pura a 25 °C es de 23.8 torr (consulte el apéndice E).

Estrategia

La solución del ejemplo 14.2 se preparó disolviendo 50.0 gramos de sacarosa (0.146 mol) en 117 gramos de agua (6.50 mol). Se calcula la fracción molar del soluto en la solución, luego se aplica la ley de Raoult para obtener el abatimiento de la presión de vapor, $\Delta P_{solvente}$.

Respuesta

$$X_{sacarosa} = \frac{0.146 \text{ mol}}{0.146 \text{ mol} + 6.50 \text{ mol}} = 0.0220$$

Aplicando la ley de Raoult en términos del abatimiento de la presión de vapor,

$$\Delta P_{solvente} = (X_{soluto})(P^0_{solvente}) = (0.0220)(23.8 \text{ torr}) = 0.524 \text{ torr}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 38.

ANALICE

La presión de vapor del agua en la solución es de (23.8 − 0.524) torr = 23.3 torr; esta presión de vapor puede calcularse en forma directa a partir de la fracción molar del solvente (agua) en la solución, mediante la relación $P_{solvente} = X_{solvente}P^0_{solvente}$.

Cuando la solución consta de dos componentes muy similares, en esencia cada componente se comporta como si fuera puro; por ejemplo, los dos líquidos heptano, C_7H_{16}, y octano, C_8H_{18}, son tan parecidos que cada molécula de heptano experimenta casi las mismas fuerzas intermoleculares si está cerca de otra molécula de heptano o cerca de una molécula de octano. Lo mismo ocurre con cada molécula de octano. Las propiedades de esta solución pueden predecirse si se conocen su composición y propiedades de cada componente. Esta solución es casi ideal.

Considere una solución ideal de dos componentes volátiles: A y B. La presión de vapor de cada componente sobre la solución es proporcional a su fracción molar en la solución.

$$P_A = X_AP^0_A \qquad \text{y} \qquad P_B = X_BP^0_B$$

▶ Si el componente B no fuera volátil, entonces P^0_B sería cero y esta descripción sería igual a la que se acaba de dar para una solución de un soluto no volátil no ionizable en un solvente volátil, $P_{total} = P_{solvente}$.

Según la ley de Dalton de las presiones parciales (consulte la sección 12.11), la presión de vapor total de la solución es la suma de la presión de vapor de los dos componentes.

$$P_{total} = P_A + P_B \qquad \text{o} \qquad P_{total} = X_AP^0_A + X_BP^0_B$$

Esto se muestra en la gráfica de la figura 14.10. Estas relaciones pueden usarse para predecir la presión de vapor de una solución ideal, como se muestra en el ejemplo 14.5.

Ejemplo 14.5 Presión de vapor de una solución de componentes volátiles

A 40 °C, la presión de vapor del heptano puro es de 92.0 torr y la del octano puro es de 31.0 torr. Considere una solución que contiene 1.00 mol de heptano y 4.00 moles de octano. Calcule la presión de vapor de cada componente y la presión de vapor total sobre la solución.

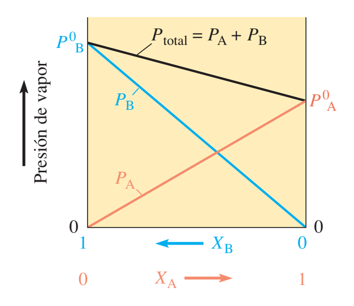


Figura 14.10 Ley de Raoult de una solución ideal de dos componentes volátiles. El lado izquierdo de la gráfica corresponde a B puro ($X_A = 0, X_B = 1$) y el lado derecho corresponde a A puro ($X_A = 1, X_B = 0$). De estos líquidos hipotéticos, B es más volátil que A ($P^0_B > P^0_A$).

Estrategia

Primero se calcula la fracción molar de cada componente de la solución líquida. A continuación se aplica la ley de Raoult a cada uno de los dos componentes volátiles. La presión de vapor total es la suma de la presión de vapor de los componentes.

Respuesta

Primero se calcula la fracción molar de cada componente de la solución líquida.

$$X_{heptano} = \frac{1.00 \text{ mol de heptano}}{(1.00 \text{ mol de heptano}) + (4.00 \text{ mol de octano})} = 0.200$$

$$X_{octano} = 1 - X_{heptano} = 0.800$$

Entonces se aplica la ley de Raoult para componentes volátiles,

$$P_{heptano} = X_{heptano}P^0_{heptano} = (0.200)(92.0 \text{ torr}) = 18.4 \text{ torr}$$

$$P_{octano} = X_{octano}P^0_{octano} = (0.800)(31.0 \text{ torr}) = 24.8 \text{ torr}$$

$$P_{total} = P_{heptano} + P_{octano} = 18.4 \text{ torr} + 24.8 \text{ torr} = 43.2 \text{ torr}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 40.

El vapor en equilibrio con una solución líquida de dos o más componentes volátiles tiene una fracción molar mayor del componente más volátil que la solución líquida.

Ejemplo 14.6 Composición del vapor

Calcule la fracción molar del heptano y del octano del vapor en equilibrio con la solución del ejemplo 14.5.

Estrategia

En la sección 12.11 aprendimos que la fracción molar de un componente de una mezcla gaseosa es igual a la relación de su presión parcial a la presión total. En el ejemplo 14.5 se calculó la presión parcial de cada componente del vapor y la presión de vapor total.

Respuesta

En el *vapor*

$$X_{heptano} = \frac{P_{heptano}}{P_{total}} = \frac{18.4 \text{ torr}}{43.2 \text{ torr}} = 0.426$$

$$X_{octano} = \frac{P_{octano}}{P_{total}} = \frac{24.8 \text{ torr}}{43.2 \text{ torr}} = 0.574$$

o

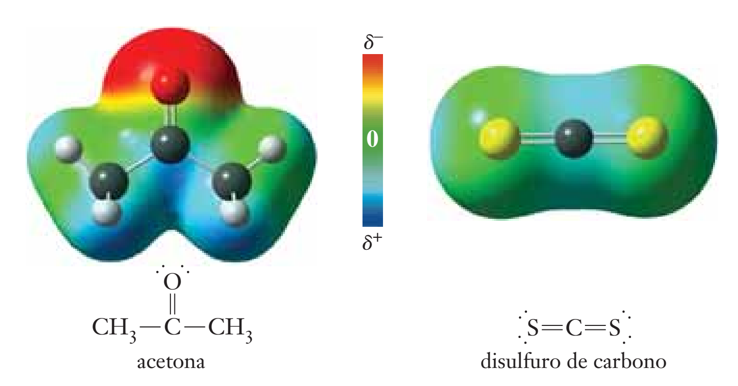
$$X_{octano} = 1.000 - 0.426 = 0.574$$

Ahora debe resolver el ejercicio 42.

ANALICE

El heptano (presión de vapor puro = 92.0 torr a 40 °C) es un líquido más volátil que el octano (presión de vapor puro = 31.0 torr a 40 °C). Su fracción molar en el vapor, 0.426, es mayor que su fracción molar en el líquido, 0.200.

Muchas soluciones diluidas siguen el comportamiento ideal y ciertas soluciones no lo exhiben en todo el intervalo de concentración. En algunas soluciones, la presión de vapor que se observa es mayor que la que se predice con la ley de Raoult (figura 14.11a). Este tipo de desviación, que se conoce con el nombre de *desviación positiva*, se debe a la diferencia de polaridad de los dos componentes. A nivel molecular, las dos sustancias no se mezclan por completo al azar, de modo que existe una autoasociación de cada componente en regiones localizadas que contienen mayor cantidad de moléculas de un tipo y también donde predomina el otro tipo. En una región donde hay mayor cantidad de moléculas de A, la sustancia A actúa como si su fracción molar fuera mayor que la que existe en la solución en conjunto y la presión de vapor debida a A es mayor que la de la solución ideal. El componente B actúa de manera semejante. En consecuencia, la presión de vapor total es mayor que la de una solución que se comporta idealmente. Una solución de acetona (polar) y disulfuro de carbono (no polar) es un ejemplo de solución que exhibe una desviación positiva de la ley de Raoult.



Otro tipo de desviación más común tiene lugar cuando la presión de vapor total es menor que la predicha (figura 14.11b), la cual recibe el nombre de *desviación negativa*; este efecto se debe a la atracción fuerte poco común (como el puente de hidrógeno) entre moléculas *polares diferentes*. Como resultado, las moléculas polares diferentes se atraen con fuerza entre sí, de modo que muy pocas moléculas escapan a la fase de vapor. La presión de vapor que se observa de cada componente es menor que la que se predice en términos de idealidad. Una solución de acetona-cloroformo y una de etanol-agua son combinaciones polares que muestran desviación negativa de la ley de Raoult.

Presión de vapor
P^0_B P^0_A
0 0
1 ← X_B 0
0 X_A → 1
A Desviación positiva

Presión de vapor
P^0_B P^0_A
0 0
1 ← X_B 0
0 X_A → 1
B Desviación negativa

Figura 14.11 Desviaciones (*líneas continuas*) de la ley de Raoult de dos componentes volátiles. El comportamiento ideal (ley de Raoult) se muestra por líneas punteadas.

δ−
0
δ+

$CH_3-C(=O)-CH_3$
acetona

$CHCl_3$
cloroformo

CH_3CH_2OH
etanol

H_2O
agua

14.10 Destilación fraccionada

En la sección 13.8 se describió la destilación *simple* como un proceso en el cual una solución líquida puede separarse en componentes volátiles y no volátiles. Sin embargo, la separación de componentes volátiles no es muy eficiente por este método. Considere la destilación simple de una solución líquida que consta de dos componentes volátiles. Si la temperatura se eleva con lentitud, la solución comienza a hervir cuando la suma de la presión de vapor de los componentes iguala a la presión aplicada sobre la superficie de la solución. Ambos componentes ejercen su propia presión de vapor; por lo tanto, ambos salen en forma de vapor y después se condensan para formar un líquido *destilado*. El destilado que se obtiene contiene mayor cantidad del componente más volátil que el líquido original (ejemplo 14.6).

▶ La presión aplicada suele ser la presión atmosférica. Mediante la destilación al vacío se reduce la presión aplicada. Con esto la ebullición tiene lugar a temperatura más baja que a presión atmosférica. Con esta técnica se pueden destilar sustancias que se descomponen a temperatura elevada.

A medida que se destila una mezcla de líquidos volátiles, la composición —tanto del líquido como del vapor—, así como el punto de ebullición de la solución, cambian de manera continua. *A presión constante*, estas cantidades pueden representarse en un **diagrama de punto de ebullición** (figura 14.12). En este diagrama, la curva inferior representa al punto de ebullición de una *mezcla líquida* con la composición indicada. La curva superior representa a la composición del *vapor* en equilibrio con la mezcla líquida en ebullición a la temperatura indicada. La intersección en los dos ejes verticales indica el punto de ebullición de los dos líquidos puros. La destilación de los dos líquidos se describe en la leyenda de la figura 14.12.

En el diagrama de punto de ebullición de la figura 14.12, puede advertirse que no es posible separar por completo dos o más líquidos en una etapa de destilación simple. El vapor que se recoge a cualquier temperatura de ebullición siempre tendrá mayor cantidad del componente más volátil (A); sin embargo, a cualquier temperatura el vapor contiene ambos componentes. Mediante *varias* destilaciones simples podrían obtenerse destilados con mayor cantidad del componente más volátil cada vez; no obstante, sería muy tedioso efectuar destilaciones repetidas.

Las destilaciones repetidas pueden evitarse si se utiliza la **destilación fraccionada**. Como se muestra en la figura 14.13, arriba de la solución y unida a un condensador se inserta una *columna de fraccionamiento*; la columna se construye en forma tal que tenga una gran área de

El petróleo crudo se separa por destilación fraccionada en varios componentes como la gasolina, queroseno, aceite combustible, parafina y asfalto. La altura típica de las torres de destilación de las plantas químicas es equivalente a edificios de 4 a 10 pisos y pueden procesar muchas toneladas de mezclas líquidas cada día.

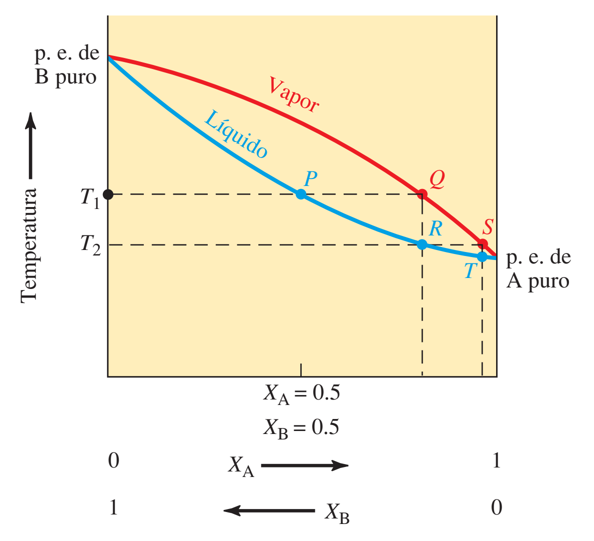


Figura 14.12 Diagrama del punto de ebullición de una solución de dos líquidos volátiles: A y B. La curva inferior representa al punto de ebullición de una mezcla líquida con la composición indicada. La curva superior representa a la composición del *vapor* en equilibrio con la mezcla líquida en ebullición a la temperatura indicada. El líquido A puro hierve a menor temperatura que el líquido B puro; por lo tanto, en esta ilustración, el líquido A es el más volátil. Suponga que se comienza con una mezcla equimolar ($X_A = X_B = 0.5$) de los líquidos A y B. El punto *P* representa a la temperatura a la cual hierve esta solución: T_1. El punto *Q* ($X_A \approx 0.8$) indica el vapor presente en este equilibrio. La condensación de este vapor a la temperatura T_2 da un líquido de la misma composición (punto *R*). En este punto se ha descrito una etapa de la destilación simple. El líquido en ebullición del punto *R* está en equilibrio con el vapor de la composición indicada por el punto $S(X_A > 0.95)$, y así sucesivamente.

Figura 14.13 Aparato de destilación fraccionada. La fase de vapor que asciende por la columna está en equilibrio con la fase líquida que se condensa y fluye en descenso lentamente por la columna.

superficie, o bien que esté empacada con muchas perlas de vidrio pequeñas u otro material con un área de superficie grande, las cuales proporcionan la superficie donde puede ocurrir la condensación; el contacto entre el vapor y el empaque favorece la condensación del componente menos volátil. La columna es más fría en la parte superior que en la base. Con el tiempo, el vapor llega a la parte superior de la columna y casi todo el componente menos volátil se condensa y desciende por la columna. El componente más volátil pasa al condensador, donde se licua y se deposita como el destilado casi puro en el recipiente recolector. Cuanto más larga sea la columna y mejor empacada esté, tanto más eficiente será la separación.

14.11 Elevación del punto de ebullición

Recordemos que el punto de ebullición de un líquido es la temperatura a la cual la presión de vapor iguala a la presión aplicada sobre su superficie (consulte la sección 13.8). Para los líquidos contenidos en recipientes abiertos, esta presión es la atmosférica, y la temperatura es el *punto de ebullición normal*. Ya se vio que a una temperatura dada, la presión de vapor de un solvente se abate cuando éste contiene un soluto *no volátil*. Dicha solución tiene que calentarse a mayor temperatura, $T_{b(solución)}$, que la que se aplica al solvente puro T_b, para hacer que la presión de vapor del solvente iguale a la presión atmosférica, figura 14.14.

▶ Cuando el soluto es no volátil, sólo el *solvente* se destila de la solución.

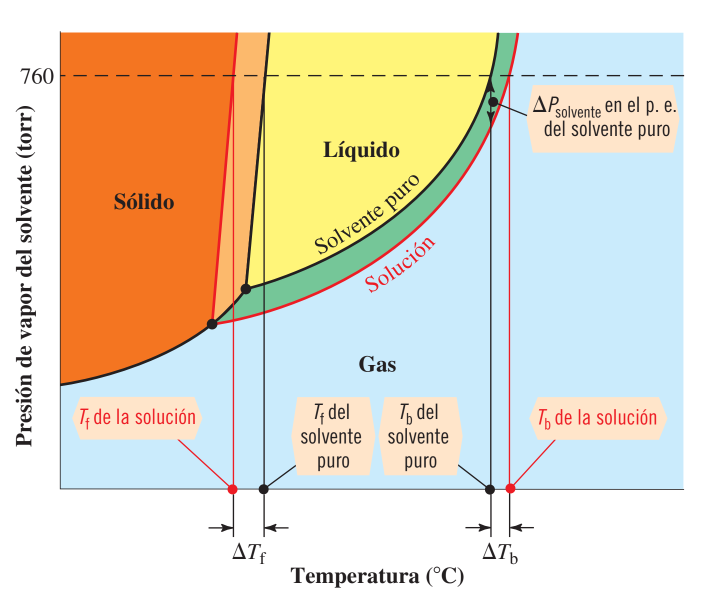


Figura 14.14 Debido a que un soluto *no volátil* abate la presión de vapor de un solvente, el punto de ebullición de una solución es más alto y el punto de congelación es más bajo que los puntos correspondientes del solvente puro. La elevación del punto de ebullición, ΔT_b, es positiva, y su magnitud es menor que la de la depresión del punto de congelación, ΔT_f.

$\Delta T_b = T_{b(\text{solución})} - T_{b(\text{solvente puro})}$. El punto de ebullición de las soluciones que contienen solutos no volátiles siempre es más alto que el punto de ebullición de los solventes puros; por lo tanto, ΔT_b siempre será positivo.

Según la ley de Raoult, la elevación del punto de ebullición de un solvente a causa de la presencia de un soluto no volátil no ionizado es directamente proporcional a las moles de soluto disueltas en una masa dada de solvente. En términos matemáticos, la elevación del punto de ebullición se expresa como

$$\Delta T_b = K_b m$$

El término ΔT_b representa a la elevación del punto de ebullición del solvente, es decir, el punto de ebullición de la solución menos el punto de ebullición del solvente puro. La m es la molalidad del *soluto* y K_b (la b en el símbolo K_b corresponde al inglés *boiling*: "ebullición") es una constante de proporcionalidad que recibe el nombre de **constante de elevación del punto de ebullición.** Esta constante es diferente para solventes distintos y *no* depende del soluto (tabla 14.2).

Tabla 14.2 Algunas propiedades de solventes comunes

Solvente	p. e. (puro)	K_b (°C/m)	p. c. (puro)	K_f (°C/m)
agua	100*	0.512	0*	1.86
benceno	80.1	2.53	5.5	5.12
ácido acético	118.1	3.07	16.6	3.90
nitrobenceno	210.9	5.24	5.7	7.00
fenol	182	3.56	43	7.40
alcanfor	207.4	5.61	178.4	40.0

*Valores exactos por definición.

K_b corresponde al cambio del punto de ebullición que produce una solución *ideal* uno-molal de un no electrolito no volátil. Las unidades de K_b son °C/m.

La elevación del punto de ebullición suele ser muy pequeña en soluciones de concentración típica. Sin embargo, puede medirse con termómetros diferenciales fabricados ex profeso para poder medir con exactitud cambios de temperaturas pequeñas, con una aproximación de 0.001 °C.

Ejemplo 14.7 Elevación del punto de ebullición

Prediga el punto de ebullición de la solución de sacarosa 1.25 m del ejemplo 14.2. La sacarosa es un soluto no ionizado no volátil.

Estrategia

Primero se calcula el *incremento* del punto de ebullición mediante la relación $\Delta T_b = K_b m$. El punto de ebullición *supera* en esta cantidad al punto de ebullición normal del agua pura.

Respuesta

De la tabla 14.2, K_b del H_2O = 0.512 °C/m, así

$$\Delta T_b = (0.512\ °\text{C}/m)(1.25\ m) = 0.640\ °\text{C}$$

La solución hervirá a una temperatura 0.640 °C más alta que el agua pura. El punto de ebullición normal del agua es de 100 °C exactamente; por lo tanto, puede predecirse que a 1.00 atm esta solución hervirá a 100 °C + 0.640 °C = 100.640 °C.

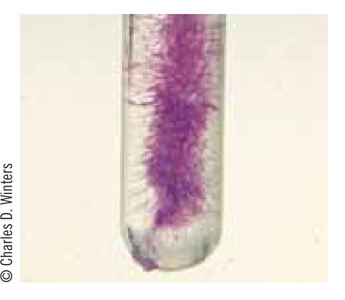
Ahora debe resolver el ejercicio 46.

Los cambios del punto de ebullición son comúnmente pequeños y siempre aumentan el punto de ebullición, por ello esta respuesta tiene sentido.

14.12 Depresión del punto de congelación

Las moléculas de los líquidos se mueven con más lentitud y se acercan entre sí cada vez más conforme disminuye la temperatura. El punto de congelación de un líquido es la temperatura a la cual las fuerzas de atracción entre las moléculas son lo suficientemente grandes como para superar su energía cinética y causar un cambio de fase del estado líquido al estado sólido. En términos estrictos, el punto de congelación (fusión) de una sustancia es la temperatura a la cual las fases sólida y líquida se encuentran en equilibrio. Cuando una solución diluida se congela, el *solvente* es el primero que comienza a solidificarse y el soluto queda en una solución más concentrada. En una solución, las moléculas de solvente se encuentran un poco más separadas entre sí (por la presencia de las partículas de soluto) de lo que estarían en el solvente puro. En consecuencia, la temperatura de la solución debe estar por debajo del punto de congelación del solvente puro para poder congelarse.

Se ha encontrado que la depresión del punto de congelación, $\Delta T_f = T_{f(\text{solvente puro})} - T_{f(\text{solución})}$, de las soluciones de no electrolitos es igual a la molalidad del soluto multiplicada por una constante de proporcionalidad que recibe el nombre de constante de depresión del **punto de congelación**, K_f. (La f en el símbolo K_f corresponde al inglés ***freezing***: "congelación").



Cuando una solución se congela, el solvente se solidifica como sustancia pura. En esta fotografía se agregó un colorante. A medida que el soluto va congelándose a lo largo de la pared del tubo de ensayo, la concentración del colorante aumenta cerca del centro.

$$\Delta T_f = K_f m$$

NALICE

ΔT_f es la *depresión* del punto de congelación. Se define como

$\Delta T_f = T_{f(\text{solvente puro})} - T_{f(\text{solución})}$

de modo que siempre tiene valor *positivo*.

En la tabla 14.2 se dan algunos valores de K_f de algunos solventes. En términos numéricos, cada uno es igual a la depresión del punto de congelación de una solución *ideal* uno-molal de un no electrolito en ese solvente.

Ejemplo 14.8 Depresión del punto de congelación

Cuando se disuelven 15.0 gramos de alcohol etílico, C_2H_5OH, en 750 gramos de ácido fórmico, el punto de congelación de la solución es de 7.20 °C. El punto de congelación del ácido fórmico puro es de 8.40 °C. Calcule K_f del ácido fórmico.

Estrategia

Primero se calcula la molalidad y la depresión del punto de congelación, luego se despeja K_f de la ecuación $\Delta T_f = K_f m$ y se sustituyen los valores de m y ΔT_f.

$$K_f = \frac{\Delta T_f}{m}$$

Respuesta

$$\text{molalidad} = \frac{? \text{ mol de } C_2H_5OH}{\text{kg de ácido fórmico}} = \frac{15.0 \text{ g de } C_2H_5OH}{0.750 \text{ kg de ácido fórmico}} \times \frac{1 \text{ mol de } C_2H_5OH}{46.0 \text{ g de } C_2H_5OH} = 0.435\ m$$

$$\Delta T_f = (T_{f[\text{ácido fórmico}]}) - (T_{f[\text{solución}]}) = 8.40\ °C - 7.20\ °C = 1.20\ °C \quad (\text{depresión})$$

$$\text{Entonces, } K_f = \frac{\Delta T_f}{m} = \frac{1.20\ °C}{0.435\ m} = 2.76\ °C/m \text{ de ácido fórmico.}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 48.

NALICE

Recuerde utilizar molalidad (m), y no molaridad (M), cuando calcule la elevación del punto de ebullición o la depresión del punto de congelación.

Ejemplo 14.9 Depresión del punto de congelación

Calcule el punto de congelación de la solución de sacarosa 1.25 m del ejemplo 14.2.

Estrategia

Primero encontramos el *abatimiento* del punto de congelación de la relación $\Delta T_f = K_f m$. La temperatura a la cual se congela la solución es *menor* que el punto de congelación del agua pura para esta cantidad.

Respuesta

De la tabla 14.2, K_f del H_2O = 1.86 °C/m, así que

$$\Delta T_f = (1.86\ °C/m)(1.25\ m) = 2.32\ °C$$

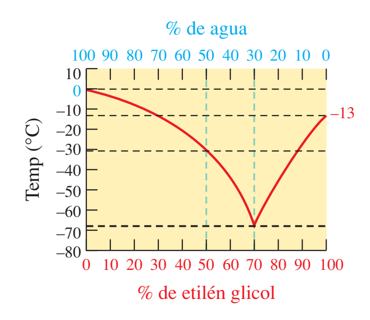
En la fabricación de lingotes de hierro, a la mena de hierro fundido se agrega cal, CaO, la cual abate el punto de fusión de la mezcla. En el capítulo 26 se estudiará en más detalle la metalurgia del hierro.

La solución se congela a una temperatura 2.32 °C *por abajo* del punto de congelación del agua pura, o bien,

$$T_{f(\text{solución})} = 0.00\ °C - 2.32\ °C = -2.32\ °C$$

Ahora debe resolver el ejercicio 56.

▶ La concentración total de todas las especies de los solutos disueltos determina las propiedades coligativas. Como se destacará en la sección 14.14, debe tomarse en cuenta el grado de formación de iones en soluciones de solutos iónicos.



Las curvas de la depresión del punto de congelación del agua y del etilén glicol se calculan a partir de la fórmula $\Delta T_f = K_f m$. A pesar de algunas diferencias debido a un comportamiento no ideal, coincide bastante bien con los datos experimentales.

© Charles D. Winters

El etilén glicol, $HOCH_2CH_2OH$, es el componente principal de los anticongelantes "permanentes". Abate el punto de congelación del agua del radiador de un automóvil y también causa la elevación de su punto de ebullición. La solución se mantiene líquida en un intervalo más amplio de temperatura que el agua pura. Esto proporciona protección para evitar el congelamiento y los derrames.

Puede ser que ya conozca ejemplos de los efectos que se han estudiado. El agua de mar no se congela en los días en que lo hace el agua dulce debido a que el agua de mar tiene una mayor concentración de solutos, casi todos iónicos. Cuando se esparcen sales solubles como el cloruro de sodio, NaCl, o cloruro de calcio, $CaCl_2$, sobre carreteras cubiertas de hielo, se abate el punto de congelación del hielo, lo cual causa que éste se funda.

Una aplicación muy conocida es la adición de anticongelante "permanente", en su mayor parte etilén glicol, $HOCH_2CH_2OH$, al agua del radiador de los automóviles. Debido a que el punto de ebullición de la solución se eleva, la adición de un soluto como anticongelante invernal también ayuda a evitar la pérdida de anticongelante por "derrames" en verano. La magnitud del cambio de los puntos de congelación y de ebullición depende de la concentración de etilén glicol en la solución. Sin embargo, la adición de demasiado etilén glicol resulta contraproducente. El punto de congelación del etilén glicol puro es −13 °C. Una solución que es casi etilén glicol tendrá un punto de congelación un poco más bajo debido a la presencia de agua como soluto. Suponga que se traza la gráfica de la depresión del punto de congelación del agua por debajo de 0 °C a medida que se añade etilén glicol y, también, la gráfica de la depresión del punto de congelación del etilén glicol por debajo de −13 °C conforme se agrega agua. Estas dos curvas se intersecarán a cierta temperatura, lo cual indicaría el límite del abatimiento que puede ocurrir. Casi todas las etiquetas de los anticongelantes recomiendan una mezcla 50:50 en volumen (p. c. = −34 °F, p. e. = 265 °F con una tapa de presión de 15 psi en el radiador) y citan el límite de protección posible con una mezcla 70:30 en volumen de anticongelante: agua (p. c. = 84 °F, p. e. = 276 °F con una tapa de presión de 15 psi).

14.13 Determinación de la masa molecular mediante la depresión del punto de congelación o la elevación del punto de ebullición

Las propiedades coligativas de la depresión del punto de congelación y, en menor grado, la elevación del punto de ebullición son útiles en la determinación de masas moleculares de solutos. Si se va a determinar la elevación del punto de ebullición, los solutos *deben* ser no volátiles en el intervalo de temperatura de la investigación. Nos limitaremos a la determinación de la masa molecular de no electrolitos.

Ejemplo 14.10 Masa molecular a partir de una propiedad coligativa

Una muestra de 1.20 g de un compuesto covalente desconocido se disuelve en 50.0 gramos de benceno. La solución se congela a 4.92 °C. Calcule la masa molecular del compuesto.

Estrategia

Para calcular la masa molecular del compuesto desconocido, se determinan las moles que representan a 1.20 g del compuesto desconocido. Primero se utiliza el dato del punto de congelación para obtener la molalidad de la solución. La molalidad se relaciona con las moles del soluto y la masa del solvente (conocida), lo cual permite calcular las moles del compuesto desconocido.

Respuesta

De la tabla 14.2 se ve que el punto de congelación del benceno puro es de 5.48 °C y que el valor de K_f es de 5.12 °C/m.

$$\Delta T_f = T_{f(\text{benceno puro})} - T_{f(\text{solución})} = 5.48\ °C - 4.92\ °C = 0.56\ °C$$

$$m = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.56\ °C}{5.12\ °C/m} = 0.11\ m$$

La molalidad son las moles de soluto por kilogramo de benceno; por lo tanto, pueden calcularse las moles de soluto en 50.0 g (0.0500 kg) de benceno.

$$0.11\ m = \frac{?\ \text{mol de soluto}}{0.0500\ \text{kg de benceno}}$$

$$?\ \text{mol de soluto} = (0.11\ m)\ (0.0500\ \text{kg}) = 0.0055\ \text{mol de soluto}$$

$$\text{masa de 1.0 mol} = \frac{\text{núm. de g de soluto}}{\text{núm. de mol de soluto}} = \frac{1.20\ \text{g de soluto}}{0.0055\ \text{mol de soluto}} = 2.2 \times 10^2\ \text{g/mol}$$

$$\text{masa molecular} = 2.2 \times 10^2\ \text{uma}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 61.

Ejemplo 14.11 Masa molecular a partir de una propiedad coligativa

Tanto el alcanfor ($C_{10}H_{16}O$, masa molecular = 152 g/mol) como el naftaleno ($C_{10}H_8$, masa molecular = 128 g/mol) se usan para fabricar productos contra la polilla. Una muestra de 5.2 g de matapolillas se disolvió en 100 g de etanol y el punto de ebullición de la solución resultante fue de 78.90 °C. ¿Qué contenía este producto: alcanfor o naftaleno? El punto de ebullición del etanol puro es de 78.41 °C; su K_b = 1.22 °C/m.

Estrategia

Pueden distinguirse dos posibilidades para determinar la masa molecular del soluto desconocido. Podemos hacerlo por el método que se siguió en el ejemplo 14.10, salvo que ahora se utilizará el punto de ebullición observado.

Respuesta

La elevación del punto de ebullición que se observa es

$$\Delta T_b = T_{b(\text{solución})} - T_{b(\text{solvente})} = (78.90 - 78.41)\ °\text{C} = 0.49\ °\text{C}$$

Con $\Delta T_b = 0.49\ °\text{C}$ y $K_b = 1.22\ °\text{C}/m$, puede calcularse la molalidad de la solución.

$$\text{molalidad} = \frac{\Delta T_b}{K_b} = \frac{0.49\ °\text{C}}{1.22\ °\text{C}/m} = 0.40\ m$$

Las moles de soluto en 100. g (0.1000 kg) de solvente usado son

$$\left(0.40\ \frac{\text{mol de soluto}}{\text{kg de solvente}}\right)(0.100\ \text{kg de solvente}) = 0.040\ \text{mol de soluto}$$

Recuerde que los gramos del *solvente* deben convertirse a kg cuando se utiliza la molalidad (m).

La masa molecular del soluto es igual a su masa dividida entre la cantidad de moles.

$$\frac{?\ \text{g}}{\text{mol}} = \frac{5.2\ \text{g}}{0.040\ \text{mol}} = 130\ \text{g/mol}$$

La masa molecular de 130 g/mol indica que el producto que contra la polilla contiene naftaleno.

Ahora debe resolver el ejercicio 59.

14.14 Propiedades coligativas y disociación de electrolitos

Como se hizo notar, las propiedades coligativas dependen del *número* de partículas del soluto en una masa dada de solvente. Una solución *acuosa* 0.100 molal de un compuesto covalente que no se ioniza da una depresión del punto de congelación de 0.186 °C. Si la disociación fuera completa, una solución 0.100 m NaCl tendría una molalidad *total* de 0.200 m (esto es, Na^+ 0.100 m + Cl^- 0.100 m). Por lo tanto, podría predecirse que una solución 0.100 molal de este

$$\Delta T_f = K_f m = (1.86\ °\text{C}/m)(0.100\ m) = 0.186\ °\text{C}$$

electrolito fuerte 1:1 tendría una depresión del punto de congelación de 2×0.186 °C, o 0.372 °C. En efecto, la depresión que *se observa* es sólo de 0.348 °C. Este valor de ΔT_f es 6% menos que el que se esperaría para una molalidad efectiva de 0.200 *m*.

En una solución iónica, las partículas de soluto no están distribuidas al azar. En su lugar, cada ion positivo tiene cerca más iones negativos que positivos. Algunos de los iones experimentan **asociación** en solución (figura 14.15). En cualquier instante dado, parte de los iones Na^+ y Cl^- chocan y se "pegan". Durante el breve tiempo que están en contacto, se comportan como una sola partícula. Esto reduce la molalidad efectiva provocando que la solución se comporte de manera no ideal. La depresión del punto de congelación (ΔT_f) y la elevación del punto de ebullición (ΔT_b) se reducen, así como también se abate la presión de vapor.

▶ Las soluciones iónicas se describen de manera elegante mediante la teoría de Debye-Hückel, la cual queda fuera del ámbito de este libro.

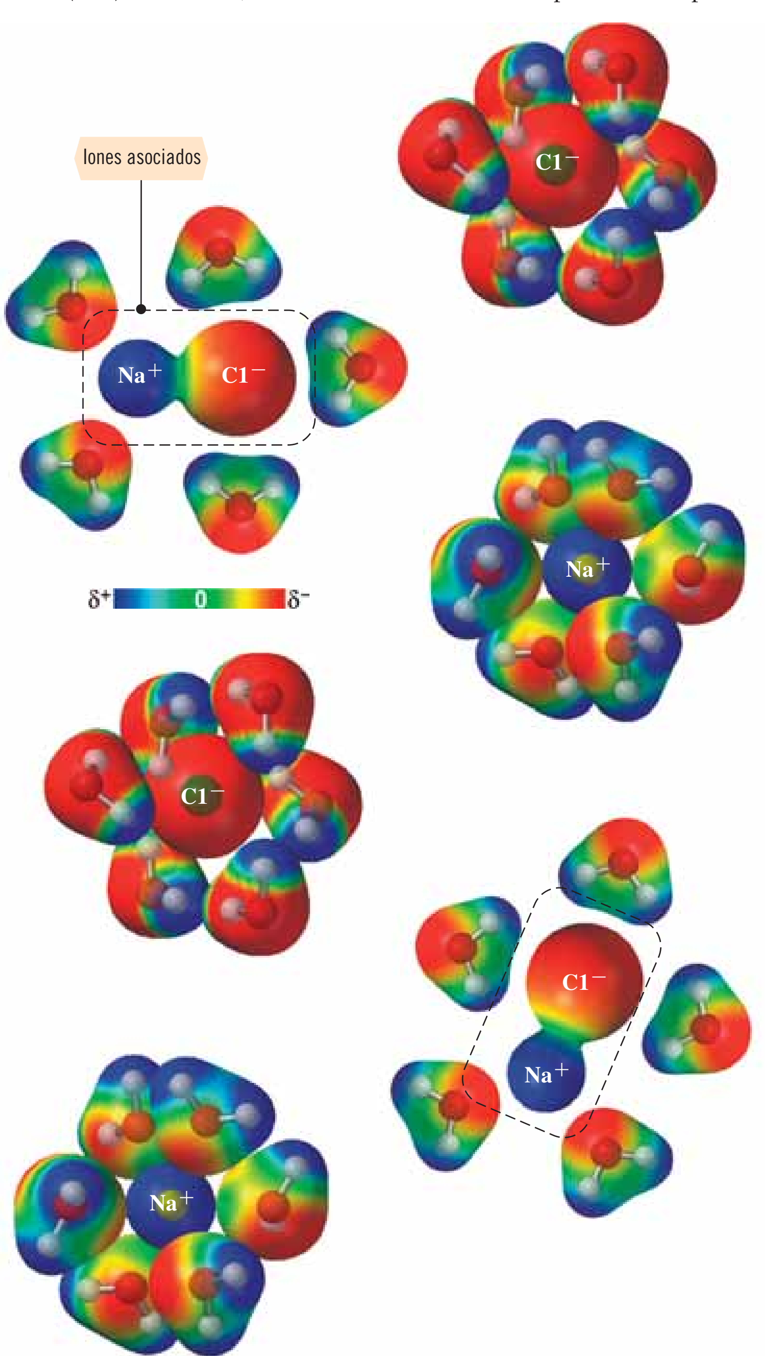


Figura 14.15 Representación diagramática de las diversas especies que se consideran presentes en una solución de NaCl en agua. Con esto se explican los valores inesperados de sus propiedades coligativas, como el de la depresión del punto de congelación.

Podría esperarse que una solución (más concentrada) de NaCl 1.00 *m* tuviera una depresión del punto de congelación de $2 \times 1.86\ °C = 3.72\ °C$; sin embargo, la depresión que se observa es sólo de 3.40 °C. Este valor de ΔT_f es casi 9% menos que el esperado para la disociación completa. Se advierte una depresión mayor que la predicha para una solución ideal en la solución más concentrada. Esto se debe a que los cationes de Na^+ y aniones de Cl^- están más cerca entre sí y chocan con más frecuencia en la solución más concentrada. En consecuencia, la asociación iónica es mayor.

Una medida del grado de disociación (o ionización) de un electrolito en agua es el **factor de Van't Hoff (*i*)** de la solución. Ésta es la relación entre la propiedad coligativa *real* y el valor que se *observaría si no ocurriera la disociación.*

$$i = \frac{\Delta T_{f(\text{real})}}{\Delta T_{f(\text{por no electrolito})}} = \frac{K_f m_{\text{efectiva}}}{K_f m_{\text{establecida}}} = \frac{m_{\text{efectiva}}}{m_{\text{establecida}}}$$

El valor ideal, o límitante, de *i* de una solución de NaCl debería ser igual a 2, y el valor de un electrolito 2:1 como el Na_2SO_4 sería de 3; estos valores serían aplicables a soluciones infinitamente diluidas en las cuales no habría asociación iónica apreciable. En soluciones de NaCl 0.10 *m* y 1.0 *m*, *i* es *menor que 2*.

$$\text{Para } 0.10\ m\text{:} \quad i = \frac{0.348\ °C}{0.186\ °C} = 1.87 \qquad \text{Para } 0.10\ m\text{:} \quad i = \frac{3.40\ °C}{1.86\ °C} = 1.83$$

En la tabla 14.3 aparecen los valores reales e ideales de *i* de soluciones de algunos electrolitos fuertes, con base en mediciones de la depresión del punto de congelación.

Muchos electrolitos débiles son bastante solubles en agua, pero se ionizan muy poco. El porcentaje de ionización y el valor de *i* de un electrolito débil en solución también pueden determinarse a partir de datos de la depresión del punto de congelación (ejemplo 14.12).

▶ Los ácidos débiles y bases débiles (sección 6.1) son electrolitos débiles.

Tabla 14.3 Factores reales e ideales de Van't Hoff, i, de soluciones acuosas de no electrolitos y electrolitos fuertes

Compuesto	*i* de la solución 0.100 *m*	*i* de la solución 1.00 *m*
no electrolitos	1.00 (ideal)	1.00 (ideal)
sacarosa, $C_{12}H_{22}0_{11}$	1.00	1.00
Si tuviera 2 iones en la solución/ unidad formular	2.00 (ideal)	2.00 (ideal)
KBr	1.88	1.77
NaCl	1.87	1.83
Si tuviera 3 iones en la solución/ unidad formular	3.00 (ideal)	3.00 (ideal)
K_2CO_3	2.45	2.39
K_2CrO_4	2.39	1.95
Si tuviera 4 iones en la solución/ unidad formular	4.00 (ideal)	4.00 (ideal)
$K_3[Fe(CN)_6]$	2.85	2

Ejemplo 14.12 Propiedades coligativas y electrolitos débiles

El ácido láctico, $C_2H_4(OH)COOH$, se encuentra en la leche agria. También se forma en los músculos durante la actividad física intensa y a esto se debe el dolor que se siente luego de un ejercicio extenuante. Es un ácido monoprótico débil y, por lo tanto, un electrolito débil. El punto de congelación de una solución acuosa de ácido láctico 0.0100 *m* es de −0.0206 °C. Calcule *a*) el valor del factor *i* de Van't Hoff y *b*) el porcentaje de ionización de la solución.

Estrategia para *a*)

Para evaluar el factor de Van't Hoff, *i*, primero se calcula m_{efectiva} a partir de la depresión del punto de congelación observado y K_f del agua; a continuación se compara m_{efectiva} con $m_{\text{establecida}}$ para obtener *i*.

© Maridar/Shutterstock.com

El ácido láctico que se forma en los músculos es el responsable de la molestia que se siente cuando se realiza actividad física extenuante.

Respuesta para *a*)

$$m_{\text{efectiva}} = \frac{\Delta T_f}{K_f} = \frac{0.0206\ °C}{1.86\ °C/m} = 0.0111\ m$$

$$i = \frac{m_{\text{efectiva}}}{m_{\text{establecida}}} = \frac{0.0111\ m}{0.0100\ m} = 1.11$$

Estrategia para *b*)

El porcentaje de ionización está dado por

$$\%\ \text{de ionización} = \frac{m_{\text{ionizada}}}{m_{\text{original}}} \times 100\% \qquad (\text{donde } m_{\text{original}} = m_{\text{establecida}} = 0.0100\ m)$$

La depresión del punto de congelación se debe a la m_{efectiva}, la *concentración total de todas las especies disueltas*; en este caso, la suma de la concentración de HA, H^+ y A^-. Del inciso *a*) se conoce la m_{efectiva}. Por lo tanto, se necesita formar una expresión de la molalidad efectiva en términos de la cantidad de ácido láctico que se ioniza. La molalidad del ácido láctico que se ioniza se representa como una incógnita, x, y la concentración de todas las especies se expresa en términos de esta incógnita.

Respuesta para *b*)

En muchos cálculos es útil anotar 1) los valores, o símbolos de los valores, de la concentración inicial; 2) cambio de la concentración por reacción y 3) concentración final, como se muestra aquí. Todos los coeficientes de la ecuación son la unidad, de modo que la proporción de reacción debe ser 1:1:1.

► Para simplificar la notación, el ácido débil se escribe como HA, y su anión, como A^-. En la sección 11.1 se introdujo el resumen que se utiliza aquí para analizar el grado de reacción.

Sea x = molalidad del ácido láctico que se ioniza; por lo tanto,
x = molalidad de iones H^+ y iones lactato que se formaron

	HA	$\longrightarrow$	H^+	+	A^-
Inicial	$0.0100\ m$		0		0
Cambio	$-x\ m$		$+x\ m$		$+x\ m$
Final	$(0.0100 - x)\ m$		$x\ m$		$x\ m$

La m_{efectiva} es igual a la suma de la molalidad de todas las partículas del soluto.

$$\begin{aligned} m_{\text{efectiva}} &= m_{HA} + m_{H^+} + m_{A^-} \\ &= (0.0100 - x)\ m + x\ m + x\ m \\ &= (0.0100 + x)\ m \end{aligned}$$

Este valor debe ser igual al de m_{efectiva} que se calculó antes: $0.0111\ m$.

$$0.0111\ m = (0.0100 + x)\ m$$

$$x = 0.0011\ m = \text{molalidad del ácido que se ioniza}$$

Ahora puede calcularse el porcentaje de ionización.

$$\%\ \text{ionización} = \frac{m_{\text{ionizada}}}{m_{\text{original}}} \times 100\% = \frac{0.0011\ m}{0.0100\ m} \times 100\% = 11\%$$

Mediante este experimento se demuestra que en soluciones $0.0100\ m$, sólo el 11% de ácido láctico se convirtió en iones H^+ y iones $C_2H_4(OH)COO^-$. El resto, el 89%, existe en forma de moléculas sin ionizar.

Ahora debe resolver los ejercicios 78 y 80.

Sugerencia para resolver problemas Selección del factor de Van´t Hoff

A menos que en la pregunta se indique con claridad, se selecciona el valor ideal del factor de Van't Hoff, como se hizo en el ejemplo previo y en los ejercicios del final del capítulo. Para un electrolito fuerte disuelto en agua, el valor ideal de su factor de Van't Hoff aparece en la tabla 14.3. Para no electrolitos disueltos en agua o cualquier soluto disuelto en solventes no acuosos comunes, el factor de Van't Hoff se considera que es igual a 1. Para electrolitos débiles disueltos en agua, el factor de Van't Hoff es un poco mayor que 1.

14.15 Presión osmótica

La ósmosis es el proceso espontáneo mediante el cual las moléculas del solvente pasan a través de una membrana semipermeable de una solución de baja concentración de soluto a una solución de alta concentración del mismo. La figura 14.16a presenta un tipo de aparato experimental que demuestra la presión osmótica. Mediante una **membrana semipermeable** (p. ej., celofán) se separa la solución de azúcar del agua pura. Las moléculas del solvente (en este caso el agua) pueden pasar a través de la membrana en cualquier dirección, pero se observa que la velocidad con que pasan hacia la solución más concentrada es mayor que la velocidad con que lo hacen en dirección opuesta. La diferencia inicial entre las dos velocidades es directamente proporcional a la diferencia de concentración a través de la membrana. Las moléculas del solvente continúan pasando a través de la membrana hasta que la presión hidrostática debido al aumento del peso de la solución de la columna que obliga a las moléculas del solvente a regresar a través de la membrana con la misma velocidad a la que entran desde la solución diluida. La presión que se ejerce en esta condición recibe el nombre de **presión osmótica** de la solución.

▶ La ósmosis es una de las vías principales por la que las moléculas de agua entran y salen de las células vivas. Las membranas y paredes celulares de los organismos vivos permiten que el solvente pase a través de ellas. Algunas también permiten el paso selectivo de iones y otras partículas de soluto pequeñas.

La presión osmótica depende del número, y no del tipo, de partículas de soluto en la solución; por lo tanto, es una propiedad coligativa.

La presión osmótica de una solución acuosa dada puede medirse con un aparato como el que se muestra en la figura 14.16a. La solución de interés se coloca dentro de un tubo de vidrio invertido (de cardo) equipado con una membrana semipermeable sostenida firme y horizontalmente en el fondo. Esta parte del tubo de cardo y su membrana se sumergen en un recipiente que contiene agua pura. Conforme pasa el tiempo, la solución va ascendiendo por el cuello del tubo hasta alcanzar una altura a la cual la presión que ejerce compensa exactamente a la presión osmótica.

▶ A mayor concentración de partículas de soluto, mayor será la altura a la que sube la columna y mayor será la presión osmótica.

De manera alternativa, puede verse a la presión osmótica como la presión externa exactamente suficiente para impedir la ósmosis. La presión que se requiere (figura 14.17) es igual a la presión osmótica de la solución.

Al igual que las moléculas de un gas ideal, las partículas del soluto están bastante separadas en soluciones muy diluidas y sus interacciones entre sí serán insignificantes. En soluciones muy diluidas, se encuentra que la presión osmótica, π, sigue la ecuación

$$\pi = \frac{nRT}{V}$$

En esta ecuación, n son las moles de soluto en el volumen, V, (en litros) de solución. Las otras magnitudes tienen el mismo significado que en la ley del gas ideal. El término n/V indica una concentración. En términos de molaridad, M,

$$\pi = MRT$$

▶ En una solución de un electrolito,

$$\pi = M_{\text{efectiva}}RT$$

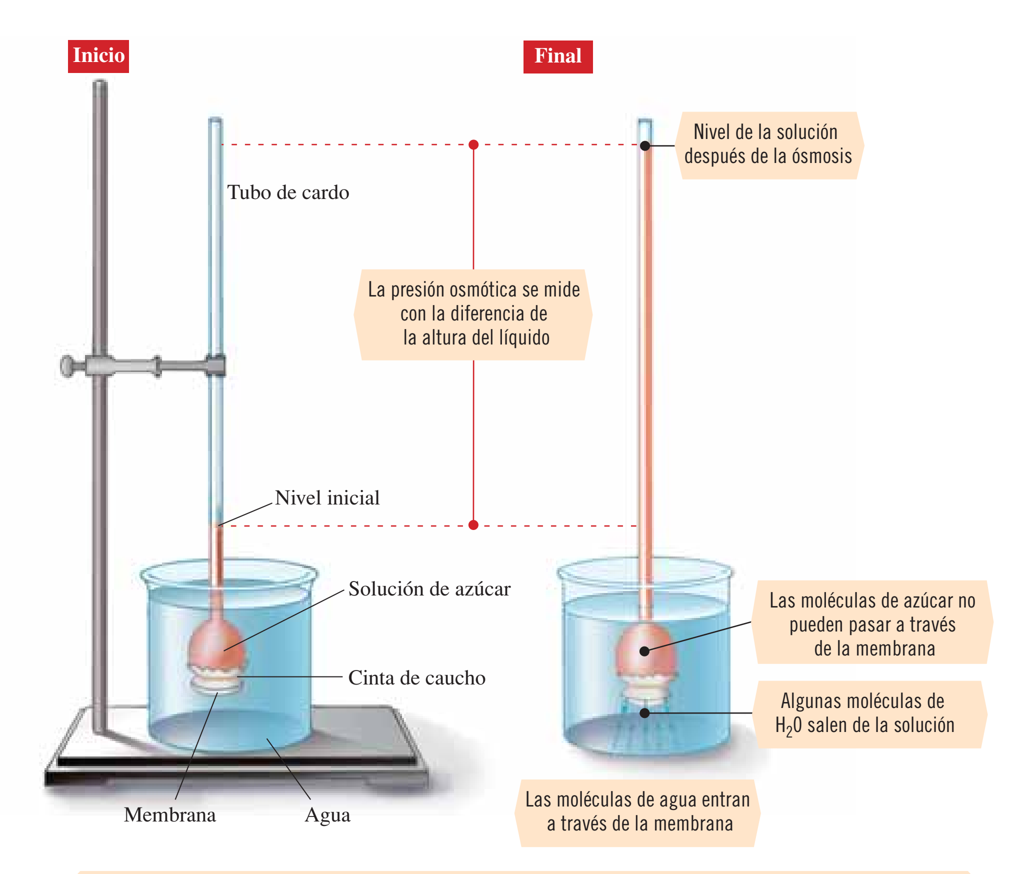
donde $M_{\text{efectiva}} = iM_{\text{establecida}}$

En soluciones *acuosas diluidas*, la molaridad es casi igual a la molalidad (porque la densidad de la solución es casi de 1 g/mL, o 1 kg/l); por lo tanto,

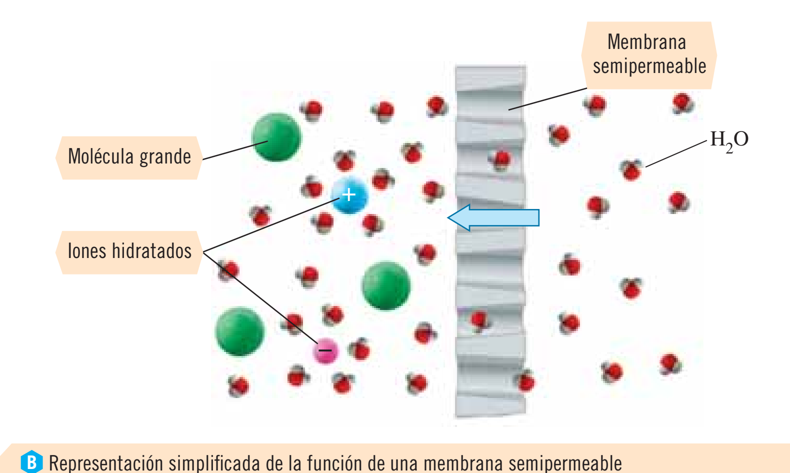
$$\pi = m_{\text{efectiva}}RT = im_{\text{establecida}}RT$$

(soluciones acuosas diluidas)

La presión osmótica aumenta con el incremento de temperatura porque T influye en el número de colisiones solvente-membrana por unidad de tiempo. También aumenta con el incremento de la molaridad porque M afecta la diferencia del número de moléculas de solvente que choca contra la membrana desde ambos lados y porque el aumento de M conduce a un impulso más fuerte para equilibrar la diferencia de concentración por dilución y a acrecentar el desorden de la solución.



A Aparato de laboratorio para demostrar la ósmosis. En el dibujo de la derecha se dan algunos detalles del proceso.



B Representación simplificada de la función de una membrana semipermeable

Figura 14.16

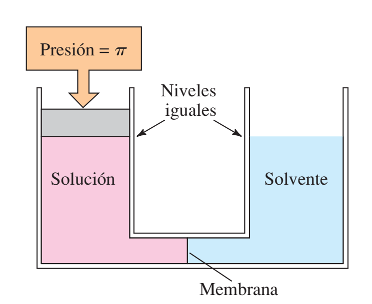


Figura 14.17 La presión exactamente suficiente para impedir el flujo de solvente del lado del solvente puro a través de la membrana semipermeable hacia el lado de la solución es una medida de la presión osmótica de la misma.

Ejemplo 14.13 Cálculo de la presión osmótica

¿Cuál será la presión osmótica de la solución de sacarosa 1.25 m del ejemplo 14.2 a 25 °C? La densidad de esta solución es de 1.34 g/mL.

Estrategia

Puede advertirse que la aproximación $M \approx m$ no es muy adecuada para esta solución porque la densidad de ésta (1.34 g/mL) se aparta bastante de 1 g/mL o kg/L. Por lo tanto, primero debe calcularse la molaridad de la sacarosa y a continuación usar la relación $\pi = MRT$.

Respuesta

Recuerde que en el ejemplo 14.2 había 50.0 g de sacarosa (0.146 mol) en 117 g de H_2O y, por lo tanto, un total de 167 g de solución. Al usar la densidad dada, se encuentra que el volumen de esta solución es

$$\text{vol. de la solución} = 167 \text{ g} \times \frac{1 \text{ mL}}{1.34 \text{ g}} = 125 \text{ mL o } 0.125 \text{ L}$$

Así, la molaridad de la sacarosa en esta solución es

$$M_{\text{sacarosa}} = \frac{0.146 \text{ mol}}{0.125 \text{ L}} = 1.17 \text{ mol/L}$$

Ahora puede calcularse la presión osmótica.

$$\pi = MRT = (1.17 \text{ mol/L})\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(298 \text{ K}) = 28.6 \text{ atm}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 84.

ANALICE

La presión osmótica puede ser muy grande y se expresa usualmente en unidades de atm. El valor de *R* empleado aquí es el único que incluye unidades de atm.

Hay que comparar los valores calculados de las cuatro propiedades coligativas de la solución de sacarosa 1.25 *m*.

abatimiento de la presión de vapor	= 0.524 torr	(ejemplo 14.4)
elevación del punto de ebullición	= 0.640 °C	(ejemplo 14.7)
depresión del punto de congelación	= 2.32 °C	(ejemplo 14.9)
presión osmótica	= 28.6 atm	(ejemplo 14.13)

Las primeras son tan pequeñas que resulta difícil medirlas con precisión. Aun este pequeño abatimiento de la presión de vapor es suficiente para elevar el punto de ebullición por una cantidad que puede medirse, aunque con dificultad. La depresión del punto de congelación es un poco más grande; sin embargo, no puede medirse con mucha precisión, a menos que se cuente con un aparato especial. Por otra parte, la presión osmótica es bastante grande y puede medirse con mucha más precisión. Por lo tanto, la presión osmótica suele ser, de las cuatro propiedades coligativas, la que puede medirse con más facilidad, en especial cuando se usan soluciones muy diluidas.

La presión osmótica representa fuerzas muy importantes. Por ejemplo, una solución 1.00 molar de un no electrolito en agua a 0 °C genera una presión osmótica de equilibrio aproximadamente de 22.4 atmosferas (≈ 330 psi).

Tiene ventajas utilizar la presión osmótica en la determinación de masas moleculares. Aun en soluciones muy diluidas se obtienen valores de presión osmótica que se miden con facilidad. Por lo tanto, este método es de mucha utilidad en la determinación de la masa molecular de 1) sustancias muy costosas, 2) sustancias de las que sólo se pueden preparar cantidades muy pequeñas y 3) sustancias no muy solubles de masa molecular elevada. Debido a que por lo común resulta difícil, y a veces imposible, obtener materiales muy puros de masa molecular elevada, la determinación de su masa molecular no es tan exacta como se quisiera. Sin embargo, la presión osmótica resulta ser un método de suma utilidad para estimar las masas moleculares.

Ilustración de la ósmosis. Cuando una zanahoria se introduce en una solución salina concentrada, el agua sale de las células del vegetal por ósmosis. (*Izquierda*) Una zanahoria que se dejó durante la noche dentro de una solución salina perdió mucha agua y se volvió fláccida. (*Derecha*) Una zanahoria que se dejó toda la noche dentro de agua pura casi no se vio afectada.

Ejemplo 14.14 Masa molecular a partir de la presión osmótica

La pepsina es una enzima que está presente en el aparato digestivo humano. Una solución de una muestra de 0.500 g de pepsina purificada en 30.0 mL de solución acuosa tiene una presión osmótica de 8.92 torr a 27.0 °C. Estime la masa molecular de la pepsina.

▶ Una enzima es una proteína que actúa como catalizador biológico. La pepsina cataliza la fragmentación de las cadenas de aminoácidos (llamadas cadenas peptídicas) de otras proteínas.

Estrategia

Como se hizo en las determinaciones anteriores de masa molecular (consulte la sección 14.13), primero se calcula n: moles que representan 0.500 g de pepsina. Se comienza con la ecuación $\pi = MRT$. La molaridad de la pepsina es igual a las moles de pepsina por litro de solución, n/V. Esta expresión se sustituye por M y se despeja n.

Respuesta

$$\pi = MRT = \left(\frac{n}{V}\right) RT \qquad \text{o} \qquad n = \frac{\pi V}{RT}$$

Se convierten 8.92 torr a atmosferas para ser coherentescon las unidades de R.

$$n = \frac{\pi V}{RT} = \frac{\left(8.92 \text{ torr} \times \frac{1}{760 \text{ torr}}\right)(0.0300 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(300 \text{ K})} = 1.43 \times 10^{-5} \text{ mol de pepsina}$$

Por lo tanto, 0.500 g de pepsina es 1.43×10^{-5} mol. Ahora se estima su masa molecular.

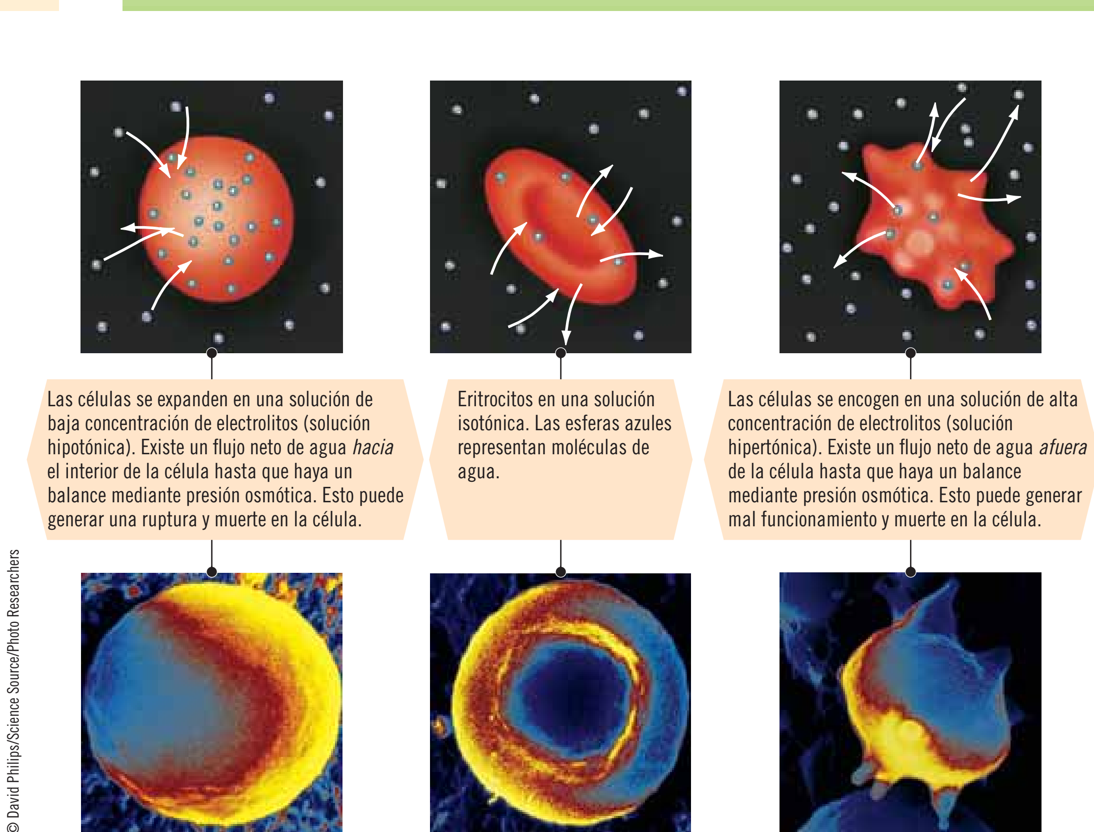
$$? \text{ g/mol} = \frac{0.500 \text{ g}}{1.43 \times 10^{-5} \text{ mol}} = 3.50 \times 10^{4} \text{ g/mol}$$

La masa molecular de la pepsina es aproximadamente de 35 000 uma. Este valor es típico en proteínas de tamaño medio.

Ahora debe resolver el ejercicio 90.

ANALICE

La depresión del punto de congelación de esta solución muy diluida sería sólo aproximadamente de 0.0009 °C, un valor que sería muy difícil de medir con exactitud. Por otra parte, la presión osmótica de 8.92 torr es fácil de medir.



Las células vivas contienen soluciones salinas (electrolitos). Cuando aquellas se ponen en contacto con soluciones con concentraciones de electrolitos totalmente diferentes, la presión osmótica resultante causa el flujo neto de agua hacia adentro (*izquierda*) o afuera (*derecha*) de las células, lo que provoca que se expandan o se contraigan. La fila superior muestra las ilustraciones, mientras que la fila inferior muestra las imágenes reales de un microscopio electrónico de barrido de los eritrocitos que presentan estos efectos.

Sugerencia para resolver problemas Unidades en los cálculos de la presión osmótica

Estrictamente hablando, la definición de la presión osmótica se presenta en términos de molaridad, $\pi = MRT$. La presión osmótica, π, tiene unidades de presión (atmosferas), M (mol/L) y T (kelvins).

Por lo tanto, el valor adecuado de R es 0.0821 $\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}$. Las unidades de esta ecuación pueden hacerse coherentes como sigue.

$$\text{atm} = \left(\frac{\text{mol}}{\text{L}}\right)\left(\frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(\text{K})$$

Cuando se utiliza la aproximación $M \approx m$, podría pensarse que las unidades no son coherentes. En soluciones acuosas muy diluidas, puede considerarse que M es *numéricamente* igual a m, pero en unidades de mol/L, como se acaba de mostrar.

© George Sample

Las bebidas para deportistas se elaboran para contrarrestar la deshidratación y así mantener un balance de electrolitos. Estas soluciones también sirven para evitar el daño a las células debido a la presión osmótica que causaría beber grandes cantidades de agua.

Coloides

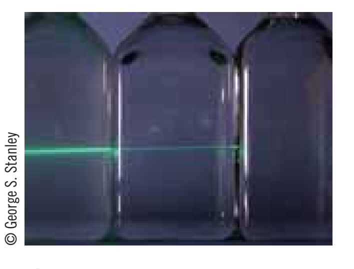
Una solución es una mezcla homogénea en la cual no hay fase de separación y en la que las partículas del soluto se encuentran como moléculas o iones individuales. Esto representa un extremo de las mezclas. El otro extremo es una suspensión, a todas luces una mezcla heterogénea, en la cual las partículas del soluto se sedimentan después de mezclarlas con una fase solvente. Esta situación se observa cuando se agita un puñado de arena en agua. Los **coloides (dispersiones coloidales)** representan un tipo intermedio de mezcla en el cual las partículas del soluto, o **fase dispersa**, se suspenden en una fase solvente, o **medio dispersante**. Las partículas de la fase dispersa son tan pequeñas que la sedimentación es insignificante. Sin embargo, son demasiado grandes y hacen que la mezcla tenga apariencia turbia o aun opaca debido a que la luz se dispersa cuando pasa a través del coloide.

En la tabla 14.4 se advierte que todas las combinaciones de sólidos, líquidos y gases pueden formar coloides, salvo las mezclas de gases que no reaccionan (todas las cuales son homogéneas y, por lo tanto, soluciones verdaderas). El que una mezcla dada forme una solución, dispersión coloidal o suspensión depende del tamaño de las partículas semejantes al soluto (tabla 14.5), así como de la solubilidad y miscibilidad.

14.16 Efecto Tyndall

Si las partículas son demasiado pequeñas, no dispersan la luz. Las partículas de soluto de las soluciones verdaderas están por debajo de este límite. Sin embargo, las partículas coloidales son tan grandes, aproximadamente de 10 000 Å (1000 nm, o 1 micra), que sí dispersan la luz. La dispersión de la luz por partículas coloidales se conoce con el nombre de **efecto Tyndall** (figura 14.18).

La dispersión de la luz de los faros de los automóviles, causada por el humo o niebla es un ejemplo del efecto Tyndall, así como la dispersión de un haz de luz láser causada por las partículas de polvo del aire en un cuarto oscuro. Si el aire no contiene ninguna partícula sólida suspendida, no se puede observar un haz de luz láser.



© George S. Stanley

Figura 14.18 La dispersión de la luz por partículas coloidales recibe el nombre de efecto Tyndall. El recipiente de la izquierda contiene agua destilada que no dispersa el rayo láser verde. El recipiente de en medio es agua del grifo que contiene cantidades pequeñas de partículas que dispersan muy poco la luz. El recipiente de la derecha contiene 500 mL de agua destilada a la que se agregó una gota de leche. Ésta es un coloide muy fuerte que hace visible el rayo láser.

14.17 Fenómeno de adsorción

Como puede advertirse por los ejemplos de la tabla 14.4, gran parte de la química de la vida cotidiana corresponde a la química coloidal. Debido a que las partículas coloidales están finamente divididas, poseen un área de superficie sumamente grande en relación con su volumen. Por lo tanto, no es sorprendente que para entender el comportamiento coloidal sea necesario comprender los fenómenos de superficie.

QUÍMICA APLICADA

Purificación del agua y hemodiálisis

Las membranas semipermeables desempeñan un rol muy importante en el funcionamiento normal de muchos sistemas vivos. Además, se utilizan en una amplia variedad de aplicaciones médicas e industriales. Se han elaborado membranas de permeabilidad diferente para fines distintos. Uno de ellos es la purificación del agua por ósmosis inversa.

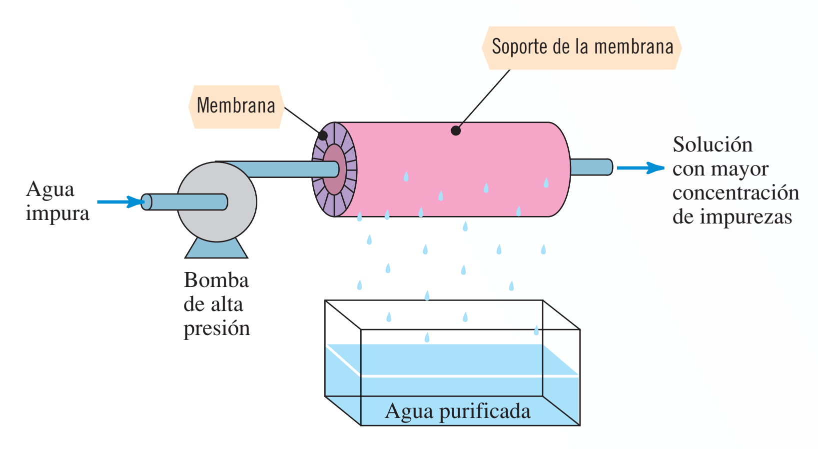
Suponga que colocamos una membrana semipermeable entre una solución salina (salmuera) y agua pura. Si la solución salina se somete a una presión mayor que su presión osmótica, la dirección del flujo puede invertirse; esto es, el flujo neto de partículas de agua será de la solución salina al agua pura a través de la membrana. Este proceso se conoce con el nombre de **ósmosis inversa**. Por lo común, las membranas se componen de acetato de celulosa o de fibras huecas de un material con estructura semejante a la del nailon. Este método se ha utilizado para purificar agua salobre (medianamente salina) y tiene las ventajas económicas de bajo costo, facilidad para construir aparatos y facilidad de operación. Debido a que en este método no se necesita calor, aventaja con mucho a la destilación.

En la ciudad de Sarasota, Florida (EUA) se construyó una planta muy grande para purificar el agua por ósmosis inversa. En esta planta se procesan más de 16 millones de litros de agua por día de pozos locales. La concentración total de sólidos disueltos se reduce de 1744 partes por millón (ppm) (0.1744% en masa) a 90 ppm. Esta agua se mezcla con agua adicional de pozo purificada por un sistema de intercambio iónico. La producción final es de más de 40 millones de litros de agua por día que contiene menos de 500 ppm de sólidos totales disueltos. Ésta es la norma para el agua potable que establece la Organización Mundial de la Salud.

© E.U. DUPONT DE NEMOURS AND CO

Unidad de ósmosis inversa que se utiliza para el suministro de agua potable (90 000 litros por día) del barco de vapor *Norway*.

Una gran planta de ósmosis inversa de Ashkelon, Israel, procesa agua de mar para producir más de 330 000 metros cúbicos por día (330 millones L/día) de agua fresca. Esto es suficiente para proporcionar el 13% de la demanda del consumidor nacional de ese país. Las plantas de purificación de agua de Kuwait y Arabia Saudita que fueron de importancia estratégica al inicio de la Guerra del Golfo Pérsico, usan ósmosis inversa en una de sus etapas primarias.



Método de purificación de agua por ósmosis inversa.

© Katadyn North America

Aparato portátil de ósmosis inversa para uso personal.

Los átomos de una partícula coloidal sólo están unidos a los demás átomos de la partícula que se encuentran encima y debajo de la superficie. Estos átomos interactúan con lo que sea que se ponga en contacto con la superficie. Por lo general, las partículas coloidales adsorben iones u otras partículas con carga, así como gases y líquidos. El proceso de **adsorción** engloba la adhesión de cualquier especie sobre la superficie de las partículas. Por ejemplo, se forma un **sol** rojo brillante (sólido dispersado en líquido) cuando se mezcla agua caliente con una solución acuosa concentrada de cloruro de hierro(III) (figura 14.19).

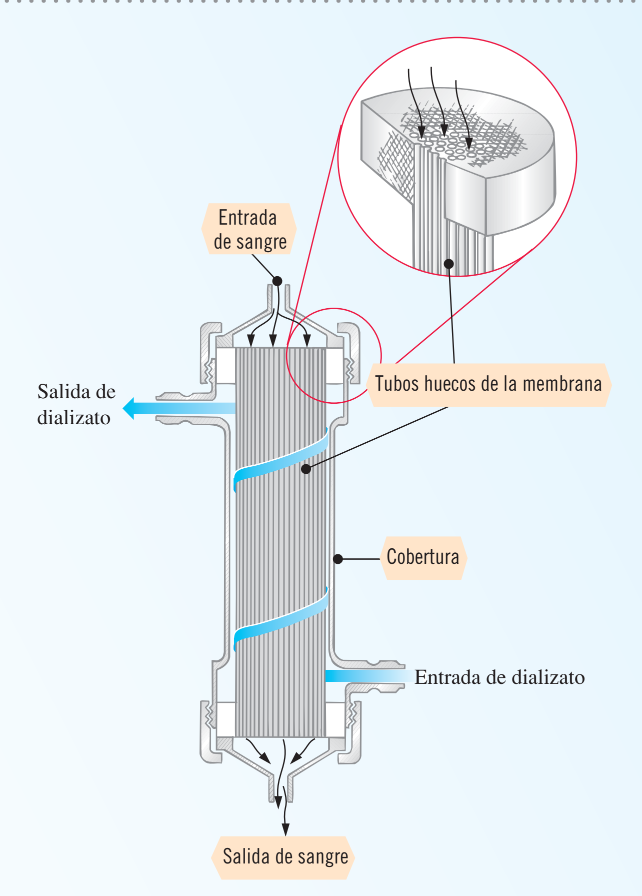


Diagrama esquemático de un dializador de fibra hueca (o capilar): el riñón artificial de uso más común. La sangre fluye a través de muchos tubos pequeños construidos con membrana semipermeable; estos tubos se bañan en la solución dializadora.

El riñón humano desempeña muchas funciones importantes. Una de las más cruciales es la eliminación de productos metabólicos de desecho (p. ej., creatinina, urea y ácido úrico) de la sangre sin eliminar las sustancias que necesita el cuerpo (p. ej., glucosa, electrolitos y aminoácidos).

El proceso por el cual tienen lugar las funciones anteriores es la *diálisis*: un fenómeno en que la membrana celular permite la transferencia de moléculas de solvente *y* de ciertas partículas de soluto (moléculas y iones), por lo general, pequeñas. Muchos pacientes con deficiencia renal pueden efectuar estas funciones con un riñón artificial mecánico. En este procedimiento mecánico, llamado *hemodiálisis,* la sangre se extrae del cuerpo y se hace pasar en contacto con una membrana emipermeable.

La membrana separa la sangre de una solución dializadora o *dializato*, que es semejante al plasma sanguíneo en cuanto a su concentración de sustancias necesarias (p. ej., electrolitos y aminoácidos), pero que no contiene ninguno de los productos de desecho. Puesto que la concentración de sustancias indeseables es más elevada en la sangre que en el dializato, éstas salen en forma preferente de la sangre y se desechan. La concentración de sustancias *necesarias* es igual en ambos lados de la membrana; por lo tanto, dichas sustancias se mantienen en concentración adecuada en la sangre. El pequeño tamaño del poro de la membrana impide el paso de células sanguíneas. No obstante, los iones Na^+ y Cl^- y algunas moléculas pequeñas pasan a través de la membrana. Un paciente con deficiencia renal total puede necesitar hasta cuatro hemodiálisis por semana y de tres a cuatro horas por sesión. Para mantener bajo el costo de este tratamiento, la solución de dializato se purifica después mediante una combinación de filtración, destilación y ósmosis inversa para volverse a utilizar.

Unidad portable de diálisis.

$$\underset{\text{solución amarilla}}{2x[Fe^{3+}(ac) + 3Cl^-(ac)]} + x(3+y)H_2O \longrightarrow \underset{\text{solución rojo intenso}}{[Fe_2O_3 \cdot yH_2O]_x(s) + 6x[H^+ + Cl^-]}$$

Cada partícula coloidal de este sol es un cúmulo de muchas unidades formulares de Fe_2O_3 hidratado. Cada una de éstas atrae a los iones Fe^{3+} con carga positiva hacia su superficie. Debido a que cada partícula queda, entonces, rodeada por una capa de iones con carga positiva, las partículas se repelen entre sí y no se combinan al grado necesario para poder precipitarse.

© Nalco Company

Los vinos recién preparados suelen estar turbios debido a las partículas coloidales. Al eliminarlas el vino se aclara.

© Charles D. Winters

El efecto Tyndall se observa cuando las partículas de polvo del aire dispersan a los haces luminosos creados por el follaje de los árboles.

Tabla 14.4 Tipos de coloides

Fase dispersa (semejante al soluto)		Medio dispersante (semejante al solvente)	Nombre común	Ejemplos
sólido	en	sólido	sol sólido	Muchas aleaciones (p. ej., acero y duraluminio), algunas gemas coloridas, caucho reforzado, porcelana, plásticos pigmentados
líquido	en	sólido	emulsión sólida	Queso, mantequilla, jaleas
gas	en	sólido	espuma sólida	Esponja, hule, piedra pómez, hule espuma
sólido	en	líquido	soles y geles	Leche de magnesia, pinturas, lodo, budín
líquido	en	líquido	emulsión	Leche, crema facial, aderezos de ensaladas, mayonesa
gas	en	líquido	espuma	Crema de afeitar, crema batida, espuma de la cerveza
sólido	en	gas	aerosol sólido	Humo, virus y materia corpuscular en aire, materiales de escape de automóviles
líquido	en	gas	aerosol líquido	Niebla, bruma, nubes, aerosoles rocío

Tabla 14.5 Tamaño aproximado de las partículas dispersas

Mezcla	Ejemplo	Tamaño aproximado de las partículas
suspensión	arena en agua	mayor que 10 000 Å
dispersión coloidal	almidón en agua	10 a 10 000 Å
solución	azúcar en agua	1 a 10 Å

© George Stanley

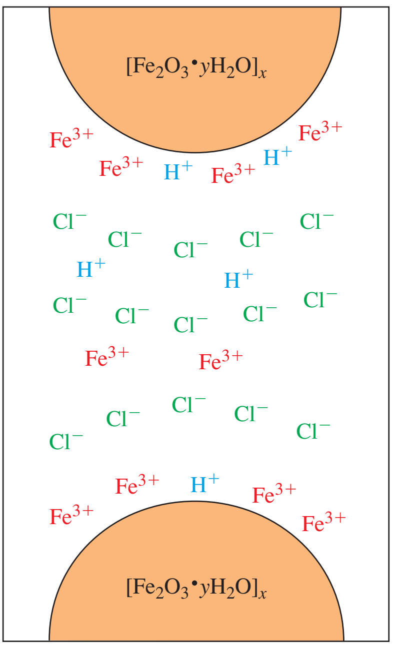


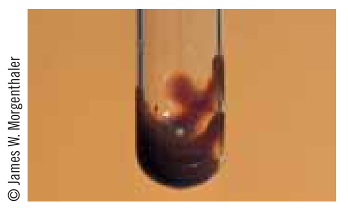
Figura 14.19 Estabilización de un coloide (sol de Fe_2O_3) por fuerzas electrostáticas. Cada partícula coloidal de este sol rojo anaranjado es un cúmulo de muchas unidades formulares de Fe_2O_3 hidratado. Cada partícula atrae a los iones Fe^{3+} con carga positiva hacia su superficie. (Los iones Fe^{3+} se acomodan con facilidad en la estructura cristalina, de modo que estos se adsorben de preferencia, en lugar de los iones Cl^-). Entonces, cada partícula se rodea por una capa de iones con carga positiva, de suerte que las partículas se repelen entre sí y no pueden combinarse en grado necesario para formar un precipitado verdadero. Las partículas suspendidas dispersan la luz, lo cual hace visible el trayecto del haz luminoso a través de la suspensión.

14.18 Coloides hidrofílico e hidrofóbico

Con base en las características superficiales de las partículas dispersas, los coloides se clasifican como **hidrofílico** ("amante del agua") o **hidrofóbico** ("repelente al agua").

Coloides hidrofílicos

Las proteínas como la hemoglobina portadora de oxígeno forman soles hidrófílicos cuando se encuentran suspendidas en los fluidos corporales salinos acuosos como el plasma sanguíneo. Estas proteínas son macromoléculas (moléculas gigantes) que se pliegan y tuercen en un entorno acuoso en forma tal que los grupos polares quedan expuestos al fluido, en tanto que los grupos no polares se encierran (figura 14.20). El protoplasma y las células humanas son ejemplos de **geles**, los cuales son soles de tipo especial en los que las partículas sólidas (en este caso, de manera principal, proteínas y carbohidratos) se unen entre sí formando una estructura reticular semirrígida que engloba al medio dispersante. Otros ejemplos de geles son las gelatinas, jaleas y precipitados gelatinosos como el $Al(OH)_3$ y el $Fe(OH)_3$.



El $Fe(OH)_3$ es un precipitado gelatinoso (un gel).

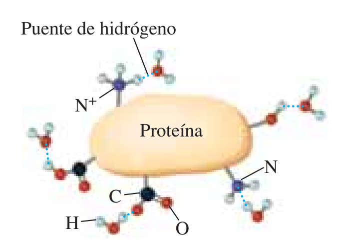


Figura 14.20 Ejemplos de grupos hidrofílicos en la superficie de una molécula gigante (macromolécula) que ayudan a mantener suspendida en agua a la macromolécula.

Coloides hidrofóbicos

Los coloides hidrofóbicos no pueden existir en solventes polares sin la presencia de **agentes emulsificantes**, o simplemente **emulsificantes**. Estos agentes recubren las partículas de la fase dispersa para evitar que se coagulen en fases separadas. La leche y la mayonesa son ejemplos de coloides hidrofóbicos (crema en la leche y aceite vegetal en la mayonesa) que se mantienen en suspensión con ayuda de agentes emulsificantes (caseína en la leche y yema de huevo en la mayonesa).

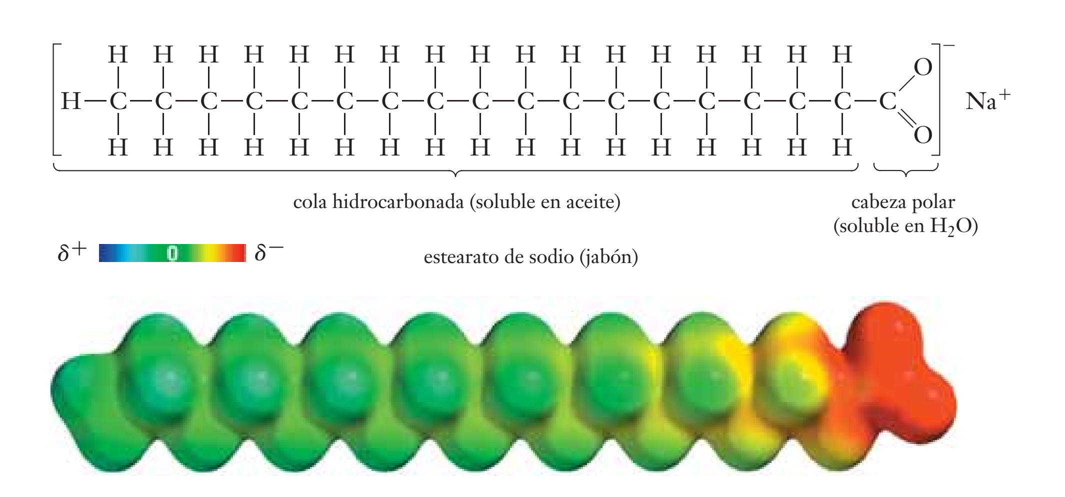
Considere la mezcla que resulta de la agitación vigorosa de aceite vegetal (no polar) y vinagre (polar). Las gotitas de aceite hidrofóbico quedan suspendidas en el agua por un tiempo. Sin embargo, en un tiempo muy breve, las moléculas de agua muy polares se atraen con mucha fuerza entre sí y expulsan a las moléculas no polares de aceite. Éste se junta (coalesce) y flota en la superficie. Si añadimos un agente emulsificante, como la yema de huevo, y se agita o se bate la mezcla, resulta una emulsión estable (mayonesa).

Los aceites y grasas son fundamentalmente hidrocarburos de cadena larga muy poco polares. El solvente más común es el agua: una sustancia polar en la que no se disuelven sustancias no polares. Cuando se usa agua para lavar la ropa sucia, los platos grasosos o nuestro cuerpo, se necesita que el agua se ponga en suspensión y elimine las sustancias no polares. Los jabones y detergentes son agentes emulsificantes que sirven para hacer esto. Su función se rige por las interacciones intermoleculares que resultan por su estructura.

Los jabones sólidos a menudo son sales de sodio de ácidos orgánicos de cadena larga llamados ácidos grasos. Tienen una "cabeza" polar y una "cola hidrocarbonada" no polar. A continuación se muestra el estearato de sodio, un jabón común:

Algunos coloides comestibles.

► En el lavado "en seco", no interviene el agua. Los solventes que se emplean en el lavado en seco disuelven la grasa formando soluciones verdaderas.



(*Izquierda*) El azufre en polvo flota en agua pura debido a la elevada tensión superficial de ésta. (*Derecha*) Cuando se agrega al agua una gota de solución de detergente, su tensión superficial se reduce y el azufre se hunde. Este abatimiento de la tensión superficial intensifica la acción limpiadora de las soluciones detergentes.

▶ El estearato de sodio también es el componente principal de algunos desodorantes en barra.

El ion estearato es un anión común en los jabones. Tiene una cabeza polar de carboxilato $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-$ y una cola no polar larga, $CH_3(CH_2)_{16}-$. La cabeza del ion estearato es compatible con ("soluble en") el agua, en tanto que la cola hidrocarbonada es compatible con ("soluble en") el aceite y grasa. Grupos de estos iones pueden ser dispersados en agua debido a que forman **micelas** (figura 14.21a). Su cola no polar "insoluble en agua" se encuentra en el interior de una

"Aceite" no polar

δ^+ 0 δ^-

Na +

O O −

"Cola" no polar

"Cabeza" polar

Representación simplificada

Gotita de aceite (mugre) suspendida en agua

A Representación de una micela. Las colas no polares se "disuelven" entre sí en el centro de un cúmulo, y las cabezas polares de la parte externa interactúan de manera favorable con las moléculas polares de agua.

B Adhesión de moléculas de jabón o detergente a una gotita de mugre oleosa para suspenderla en agua.

Figura 14.21 Representación bidimensional de una micela.

micela, mientras que su cabeza polar apunta afuera, donde puede interactuar con las moléculas polares de agua. Cuando el estearato de sodio se agita en agua, el resultado no es una solución verdadera. En su lugar contiene micelas de iones estearato con carga negativa, rodeadas por iones Na^+ con carga positiva. El resultado es una suspensión de micelas en el agua. Las micelas son suficientemente grandes para dispersar la luz, de modo que una mezcla de jabón y agua tiene apariencia turbia. El aceite y la grasa "se disuelven" en el agua jabonosa debido a que la grasa y el aceite no polares son llevados a la parte interior no polar de las micelas (véase la figura 14.21b). Las micelas forman una emulsión verdadera en el agua y por esto el aceite y la grasa se quitan por medio del lavado. Al estearato de sodio se le llama **surfactante** (que significa "agente tenso-activo") o agente humectante, debido a su capacidad para suspender y eliminar por lavado aceite y grasa. Los demás jabones y detergentes actúan de la misma manera.

El **agua "dura"** contiene iones Fe^{3+}, Ca^{2+} o Mg^{2+}, que desplazan al Na^+ de los jabones para formar precipitados. Esto elimina al jabón del agua y forma un recubrimiento indeseable en las tinas de baño y sobre las telas que se están lavando. Los **detergentes** sintéticos son emulsificantes tipo jabón que tienen grupos sulfonato, $—SO_3^-$, o sulfato, $—OSO_3^-$, en lugar de grupos carboxilato, $—COO^-$. No causan la precipitación de los iones del agua dura debido a su gran tamaño y a su carga negativa deslocalizada (ley de Coulomb, consulte la sección 13.2), así que pueden usarse en agua dura como sustitutos del jabón sin formar la nata indeseable.

A los detergentes comerciales se les agregan fosfatos con varios propósitos. Los fosfatos forman complejos con los iones metálicos que causan la dureza del agua y los mantienen disueltos, controlan la acidez e influyen en la formación de las micelas. El uso de detergentes que contienen fosfatos ha causado desánimo porque causan la **eutroficación** de ríos y corrientes que reciben aguas residuales. Ésta es una condición (que no tiene relación con los coloides) en la cual la elevada concentración de fósforo, un nutriente de las plantas, provoca un crecimiento de vegetación excesivo. Este crecimiento y la subsecuente degradación de las plantas muertas produce una disminución en el O_2 disuelto en el agua, lo cual provoca la eliminación gradual de la vida marina. También hay un problema de formación de espuma asociado con la presencia de detergentes alquilbencensulfonato ramificados (ABS) en corrientes y tuberías, tanques y bombas en plantas de tratamiento de aguas residuales. Estos detergentes no son **biodegradables**; esto es, las bacterias no los degradan.

© Chinch Gryniewicz; Ecoscene/Corbis

Los fosfatos y detergentes no biodegradables son la causa de la devastación de la vida vegetal dentro y a lo largo de este río.

$$\left[\begin{array}{c}\mathrm{CH_3}\quad\mathrm{CH_3}\quad\mathrm{CH_3}\quad\mathrm{CH_3}\\ \mathrm{CH_3\overset{|}{C}HCH_2\overset{|}{C}HCH_2\overset{|}{C}HCH_2\overset{|}{C}H{-}C_6H_4{-}SO_3}\end{array}\right]^{-}\ Na^+$$

alquilbencensulfonato de sodio ramificado (ABS): un detergente no biodegradable

► Los dos detergentes que se muestran aquí tienen una cola $C_{12}H_{25}$, pero la ramificación no es biodegradable.

Los detergentes alquilbencensulfonato de cadena lineal (LAS, por su sigla en inglés) que se usan en la actualidad son biodegradables y no forman espuma.

$$\left[\mathrm{CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2{-}C_6H_4{-}SO_3}\right]^{-}\ Na^+$$

lauril bencensulfonato de sodio
alquilbencensulfonato lineal (LAS): un detergente biodegradable

© George Stanley

Figura 14.22 El río Gooseberry al norte de Minnesota tiene un color marrón característico debido a los ácidos húmicos que se lixivian a partir de materia vegetal en descomposición. Estos ácidos húmicos pueden actuar como detergentes o surfactantes, produciendo espuma en los alrededores de rápidos y cascadas. La espuma en este caso no es provocada por detergentes sintéticos y no es un indicio de contaminación.

Los ácidos húmicos son una familia compleja de componentes naturales de color marrón de las plantas (en especial, de las hojas y madera) que contienen múltiples grupos de ácido carboxílico y anillos de benceno. Éstas se lixivian fácilmente a partir de materia vegetal en descomposición y con frecuencia generan un color marrón característico en los riachuelos (figura 14.22).

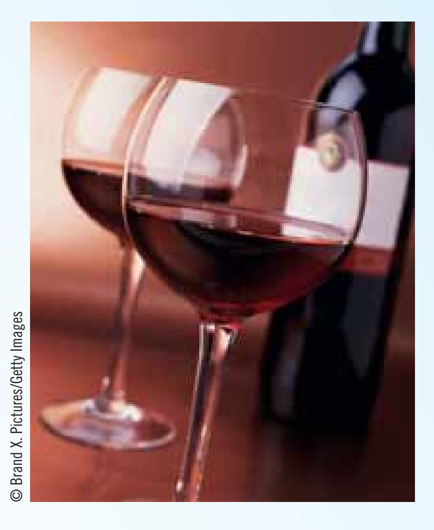
¿Por qué el vino tinto va bien con las carnes rojas?

La selección del vino adecuado que acompañe a la cena es un problema de algunos comensales. Sin embargo, los expertos han ofrecido por generaciones una regla sencilla: "sirva vino tinto con carnes rojas y vino blanco con pescado y pollo". Esta selección culinaria, ¿es sólo tradición o se sustenta en razones válidas?

El vino tinto suele servirse con carnes rojas por la afinidad deseable de los productos químicos que contienen. El ingrediente de mayor influencia en la carne roja es la grasa, porque imparte a las carnes rojas su sabor apreciado. Mientras se mastica un trozo de carne roja, su grasa cubre la lengua y el paladar, lo cual desensibiliza las papilas gustativas; en consecuencia, el segundo trozo de carne roja que se degusta tiene menos sabor que el primero. El filete sabrá mejor si se enjuaga la boca entre bocados, porque ésta es una forma de eliminar los depósitos de grasa.

El vino rojo tiene un surfactante que limpia la boca al eliminar los depósitos de grasa y vuelve a dejar expuestas las papilas gustativas, lo que permite saborear el bocado siguiente de carne roja tanto como el primero. El ácido tánico (que también se conoce con el nombre de tanino) que contiene el vino tinto proporciona una acción semejante a la del jabón y, al igual que el jabón, el ácido tánico se compone tanto de una porción hidrocarbonada compleja no polar como de una polar. La porción polar del ácido tánico se disuelve en la saliva polar, en tanto que la porción no polar lo hace en la película de grasa que cubre el paladar. Cuando se da un sorbo al vino tinto, se forma una suspensión de micelas en la saliva. Esta emulsión micelar lleva las moléculas de grasa en su interior: la grasa se elimina por ingestión del vino tinto.

Los vinos blancos casi no se llevan con las carnes rojas porque carecen del ácido tánico que se requiere para limpiar el paladar. En efecto, la presencia o ausencia de ácido tánico es la diferencia entre vinos tintos y blancos (no el color de las uvas). La fermentación de la uva con su cáscara genera vino tinto; la fermentación de la uva sin su cáscara da origen al vino blanco.


© Brand X. Pictures/Getty Images

Puesto que el pescado y el pollo tienen menos grasa que la carne roja, pueden disfrutarse sin surfactantes para enjuagar el paladar. Por otra parte, el sabor tan fuerte del ácido tánico puede enmascarar el delicado sabor de muchos pescados. La ausencia de ácido tánico en los vinos blancos hace que su sabor sea más ligero que el de los vinos tintos, y mucha gente prefiere este sabor más ligero con su pescado o pollo.

Ronald DeLorenzo

TÉRMINOS CLAVE

Los términos siguientes se definieron al final del capítulo 3: concentración, dilución, molaridad, porcentaje en masa, soluto, solución y solvente. Los términos siguientes se definieron al final del capítulo 13: condensación, fases condensadas, evaporación, diagrama de fases y presión de vapor.

Adsorción Adhesión de especies sobre la superficie de las partículas.

Aerosol líquido Dispersión coloidal de un líquido en un gas.

Aerosol sólido Dispersión coloidal de un sólido en un gas.

Agente emulsificante Sustancia que cubre las partículas de una fase dispersa e impide la coagulación de las partículas coloidales; se le llama también *emulsificante*.

Agua dura Agua que contiene iones Fe^{3+}, Ca^{2+} o Mg^{2+}, los cuales forman precipitados con los jabones.

Biodegradabilidad Capacidad de una sustancia para descomponerse en otras más sencillas por medio de bacterias.

Calor de hidratación Véase *Energía de hidratación (molar) de un ion*.

Calor de solución (molar) Cantidad de calor que se absorbe en la formación de una solución que contiene una mol de soluto. El valor es positivo si se absorbe calor (endotérmico) y es negativo si se desprende calor (exotérmico).

Coloide Mezcla heterogénea en la cual las partículas semejantes al soluto no se sedimentan; también recibe el nombre de *dispersión coloidal*.

Coloides hidrofílicos Partículas coloidales que atraen a las moléculas de agua.

Coloides hidrofóbicos Partículas coloidales que repelen a las moléculas de agua.

Constante de depresión del punto de congelación (K_f) Es la constante que corresponde al cambio del punto de congelación producido por una solución molal *ideal* de un no electrolito no volátil.

Constante de elevación del punto de ebullición (K_b) Constante que corresponde al cambio (incremento) del punto de ebullición que produce una solución *ideal* uno-molal de un no electrolito no volátil.

Contaminación térmica Introducción en aguas naturales de agua caliente de desecho.

Densidad de carga de un ion Carga iónica dividida entre el radio iónico en Angstroms.

Depresión del punto de congelación Disminución del punto de congelación de un solvente causada por la presencia de un soluto.

Destilación Proceso en el cual los componentes de una mezcla se separan por ebullición del líquido más volátil.

Destilación fraccionada Proceso en el cual se emplea una columna de fraccionamiento en un aparato de destilación para separar los componentes de una mezcla de líquidos con punto de ebullición diferente.

Detergente Emulsificante tipo jabón que contiene un grupo sulfonato, $-SO_3^-$, o sulfato, $-OSO_3^-$, en lugar de un grupo carboxilato, $-COO^-$.

Dispersión Véase *Coloide*.

Efecto Tyndall Dispersión de la luz por partículas coloidales.

Elevación del punto de ebullición Incremento del punto de ebullición de un solvente a causa de la solución de un soluto no volátil.

Emulsificante Véase *Agente emulsificante*.

Emulsión Dispersión coloidal de un líquido en un líquido.

Emulsión sólida Dispersión coloidal de un líquido en un sólido.

Energía de hidratación (molar) de un ion Cambio de energía que conlleva la hidratación de una mol de iones gaseosos.

Energía de la red cristalina Cambio de energía cuando se forma una mol de unidades formulares de un sólido cristalino a partir de sus iones, átomos o moléculas en fase gaseosa; siempre es negativa.

Espuma Dispersión coloidal de un gas en un líquido.

Espuma sólida Dispersión coloidal de un gas en un sólido.

Eutroficación Crecimiento excesivo indeseable de vegetación causado por la concentración elevada de nutrientes de las plantas en acuíferos (o cuerpos de agua).

Factor de Van't Hoff (*i*) Número que indica el grado de disociación o ionización de un soluto; es igual a la propiedad coligativa real dividida entre la propiedad coligativa calculada suponiendo que no hay disociación o ionización.

Fase dispersa La especie semejante al soluto en un coloide.

Fracción molar de un componente en solución Moles de un componente dividido entre las moles totales de todos los componentes.

Gel Dispersión coloidal de un sólido en un líquido; sol semirrígido.

Hidratación Interacción (rodeo) de las partículas de soluto por moléculas de agua.

Iones asociados Especies de vida corta que se forman por colisión de iones disueltos de carga opuesta.

Jabón Emulsificante que puede dispersar sustancias no polares en agua; sal sódica de un ácido orgánico de cadena larga; se compone de una cadena hidrocarbonada larga unida a un grupo carboxilato,

Ley de Henry La concentración o solubilidad de un gas en un líquido a cualquier temperatura dada es directamente proporcional a la presión parcial del gas sobre la solución.

Ley de Raoult La presión de vapor de un solvente de una solución ideal es directamente proporcional a la fracción molar del solvente en la solución.

Medio dispersante Fase análoga al solvente en un coloide.

Membrana semipermeable División delgada entre dos soluciones a través de la cual pueden pasar ciertas moléculas, pero otras no.

Micela Cúmulo de un gran número de moléculas o iones de detergente o jabón, unidos con su cola hidrofóbica dirigida al centro y su cabeza hidrofílica dirigida hacia afuera.

Miscibilidad Capacidad de un líquido para mezclarse con (disolverse en) otro líquido.

Molalidad (*m*) Concentración expresada en moles de soluto por kilogramo de solvente.

Molalidad efectiva Suma de la molalidad de todas las partículas de soluto en solución.

Ósmosis Proceso mediante el cual las moléculas de solvente pasan a través de una membrana semipermeable de una solución diluida a una solución más concentrada.

Ósmosis inversa Flujo forzado de las moléculas de solvente a través de una membrana semipermeable de una solución concentrada a una solución diluida, que se efectúa aplicando una mayor presión hidrostática sobre el lado más concentrado que la presión osmótica que se le opone.

Porcentaje de ionización de los electrolitos débiles Porcentaje de un electrolito débil que se ioniza en una solución de concentración dada.

Presión osmótica Presión hidrostática que se produce sobre una superficie de una membrana semipermeable por ósmosis.

Propiedades coligativas Propiedades físicas de las soluciones que dependen del número, pero no del tipo, de partículas de soluto presentes.

Sol Dispersión coloidal de un sólido en un líquido.

Sol sólido Dispersión coloidal de un sólido en un sólido.

Solución ideal Solución que sigue la ley de Raoult con exactitud.

Solución saturada Solución en la cual no se disuelve más soluto a una temperatura dada.

Solución sobresaturada Solución (metaestable) que contiene una concentración de soluto mayor a la de saturación; una pequeña perturbación o sembrado provoca la cristalización del soluto en exceso.

Solvatación Proceso en el cual las moléculas del solvente rodean e interactúan con iones o moléculas de soluto.

Surfactante "Agente tensoactivo"; sustancia que tiene la capacidad de emulsionar y eliminar grasa y aceite de una suspensión acuosa.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Conceptos generales: proceso de disolución

1. Apoye o critique el enunciado “Soluciones y mezclas son la misma cosa”.

2. Dé un ejemplo de solución que contenga lo siguiente: *a*) sólido disuelto en líquido, *b*) gas disuelto en gas, *c*) gas disuelto en líquido, *d*) líquido disuelto en líquido, *e*) sólido disuelto en sólido. En cada caso, identifique el soluto y el solvente.

3. No existen soluciones *verdaderas* en las cuales el solvente sea gaseoso y el soluto líquido o sólido. ¿Por qué?

4. Explique por qué las interacciones *a*) soluto-soluto, *b*) solvente-solvente y *c*) soluto-solvente son importantes en cuanto a determinar el grado al que un soluto se disuelve en un solvente.

5. Defina y diferencie entre solución, solvatación e hidratación.

6. La cantidad de calor que se desprende o se absorbe en el proceso de disolución es importante para determinar si el proceso de disolución es espontáneo, lo que significa, si éste puede ocurrir. ¿Cuál es el otro factor importante? ¿Cómo influye en la solubilidad?

7. Un viejo refrán dice que “el agua y el aceite no se mezclan”. Explique la base molecular de este refrán.

8. Dos líquidos, A y B, no reaccionan en términos químicos y son miscibles por completo. ¿Qué se observa cuando uno se vierte en el otro? ¿Qué se observa en el caso de dos líquidos inmiscibles por completo y en el caso de dos líquidos miscibles parcialmente?

9. Considere las soluciones siguientes. En cada caso prediga si la solubilidad del soluto es baja o alta. Justifique sus respuestas. *a*) LiCl en *n*-octano, C_8H_{18}; *b*) $CaCl_2$ en H_2O; *c*) C_8H_{18} en H_2O; *d*) $CHCl_3$ en C_6H_{14}; *e*) C_8H_{18} en CCl_4.

10. Considere las soluciones siguientes. En cada caso prediga si la solubilidad del soluto es baja o alta. Justifique sus respuestas. *a*) HCl en H_2O; *b*) HF en H_2O; *c*) Al_2O_3 en H_2O; *d*) SiO_2 en H_2O; *e*) $Na_2(SO_4)$ en hexano, C_6H_{14}

11. Para aquellas soluciones del ejercicio 9 que puedan prepararse en concentración “razonable”, clasifique los solutos como no electrolitos, electrolitos débiles o electrolitos fuertes.

12. Para aquellas soluciones del ejercicio 10 que puedan prepararse en concentración “razonable”, clasifique los solutos como no electrolitos, electrolitos débiles o electrolitos fuertes.

13. Tanto el metanol, CH_3OH, como el etanol, CH_3CH_2OH, son por completo miscibles con agua a temperatura ambiente debido a las atracciones intermoleculares fuertes soluto-solvente. Prediga la tendencia de la solubilidad en agua del 1-propanol, $CH_3CH_2CH_2OH$; 1-butanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$, y 1-pentanol, $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$.

14. *a*) ¿La solubilidad de un sólido en un líquido depende en forma apreciable de la presión? *b*) ¿Lo mismo es cierto para la solubilidad de un líquido en un líquido? ¿Por qué?

15. Describa una técnica para determinar si una solución contiene o no un electrolito.

16. En la etiqueta de un frasco de reactivo del almacén dice que contiene solución saturada de cloruro de sodio. ¿Cómo podemos determinar si la solución es o no saturada?

17. ▲ En un manual se encuentra que la constante de la ley de Henry del etano, C_2H_6, disuelto en agua a 25 °C es de 3.31×10^{-5} atm^{-1}. El que no haya unidades de concentración de *k* indica que ésta está expresada en términos de fracción molar. Calcule la fracción molar de etano en agua cuya presión del etano es de 0.15 atm.

18. ▲ La fracción molar del metano, CH_4, disuelto en agua puede calcularse a partir de las constantes de la ley de Henry de 2.42×10^{-5} atm^{-1} a 25 °C y de 1.73×10^{-5} atm^{-1} a 50 °C. Calcule la solubilidad del metano a esas temperaturas cuando la presión del metano sobre la solución es de 10. atm. ¿La solubilidad del metano aumenta o disminuye con el incremento de temperatura? (Consulte el ejercicio 17 para la interpretación de unidades.)

19. Seleccione el compuesto iónico de cada par cuya energía de la red cristalina sea la más negativa. Justifique su selección: *a*) LiF o LiBr, *b*) KF o CaF_2, *c*) FeF_2 o FeF_3, *d*) NaF o KF.

20. Seleccione el ion de cada par que se encuentre más hidratado en solución acuosa. Justifique su selección: *a*) Na^+ o Rb^+, *b*) Cl^- o Br^-, *c*) Fe^{3+} o Fe^{2+}, *d*) Na^+ o Mg^{2+}.

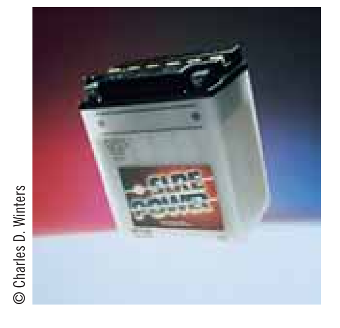
21. ▲ La energía de la red cristalina del LiBr(s) es de −818.6 kJ/mol a 25 °C. La energía de hidratación de los iones del LiBr es de −867.4 kJ/mol a 25 °C (a dilución infinita). *a*) ¿Cuál es el calor de solución del LiBr(s) a 25 °C (a disolución infinita)? *b*) La energía de hidratación de Li^+ (g) es de −544 kJ/mol a 25 °C. ¿Cuál es la energía de hidratación del Br^-(g) a 25 °C?

22. ¿Por qué la disolución de muchos sólidos iónicos en agua es un proceso endotérmico, en tanto que el mezclado de casi todos los líquidos miscibles es un proceso exotérmico?

Concentración de soluciones

23. ¿En qué condiciones la molaridad y la molalidad de una solución son casi iguales? ¿Qué unidad de concentración es más útil cuando se miden en el laboratorio volúmenes con buretas, pipetas y matraces volumétricos? ¿Por qué?

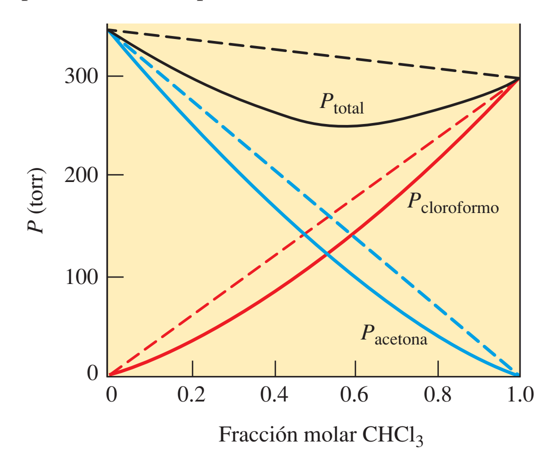
24. En muchos manuales aparece la solubilidad en unidades de (g de soluto/100 g de H_2O). Indique cómo convierte estas unidades en porcentaje en masa.
25. La densidad de una solución acuosa de ácido acético, CH_3COOH, al 15.00% en masa es de 1.0187 g/mL. ¿Cuál es *a*) la molaridad, *b*) la molalidad y *c*) la fracción molar de cada componente?
26. Suponga que disuelve 45.0 g de alcanfor, $C_{10}H_{16}O$, en 425 mL de etanol, C_2H_5OH. Calcule la molalidad, la fracción molar y el peso porcentual del alcanfor en esta solución. (La densidad del etanol es de 0.785 g/mL.)
27. ▲ La urea, $(NH_2)_2CO$, es un producto del metabolismo de las proteínas. Una solución acuosa contiene el 32.0% de urea en masa y su densidad es de 1.087 g/mL. Calcule la molalidad de la urea en esta solución.
28. Calcule la molalidad de una solución que contiene 56.5 g de ácido benzoico, C_6H_5COOH, en 350 mL de etanol, C_2H_5OH. La densidad del etanol es de 0.789 g/mL.
29. La solubilidad del fluoruro de sodio es de 3.84 g en 100.0 g de agua a 18 °C. Exprese esta concentración de soluto en términos de *a*) porcentaje en masa, *b*) fracción molar y *c*) molalidad.
30. ¿Cuál es la fracción molar del etanol, C_2H_5OH, y del agua en una solución que se preparó mezclando 55.0 g de etanol y 45.0 g de agua?
31. ¿Cuál es la fracción molar del etanol, C_2H_5OH, y del agua en una solución que se preparó mezclando 55.0 mL de etanol y 45.0 mL de agua a 25 °C? La densidad del etanol es de 0.789 g/mL y la del agua es de 1.00 g/mL.
32. La densidad de una solución acuosa que contiene 12.50 g de K_2SO_4 en 100.00 g de solución es de 1.083 g/mL. Calcule la concentración de esta solución en términos de molaridad, molalidad, porcentaje en masa de K_2SO_4 y fracción molar de solvente.
33. ▲ Una pieza de joyería está etiquetada como "oro de 14 quilates". Esto significa con base en masa, en joyería, que 14/24 es oro puro. ¿Cuál es la molalidad de esta aleación? Considere que el otro metal es el solvente.
34. ▲ La densidad de una solución acuosa que contiene el 21.0% de fructosa, $C_6H_{12}O_6$, es de 1.10 g/mL a 20 °C. *a*) ¿Cuál es la molalidad de la fructosa en esta solución? *b*) A temperatura elevada, la densidad disminuye. ¿La molalidad es mayor, menor o igual que la de la solución a 20 °C? Explique su respuesta.
35. La densidad de la solución de ácido sulfúrico de la batería de un automóvil es de 1.225 g/cm³. Ésta corresponde a una solución 3.75 *M*. Exprese la concentración de esta solución en términos de molalidad, fracción molar de H_2SO_4 y porcentaje en masa de agua.



Batería de automóvil

Ley de Raoult y presión de vapor

36. En sus propias palabras, explique, de manera breve, *por qué* la presión de vapor de un solvente se abate cuando un soluto no volátil se disuelve en él.
37. *a*) Calcule el abatimiento de presión de vapor asociado con la solución de 20.2 g de azúcar de mesa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, en 400 g de agua a 25.0 °C. *b*) ¿Cuál es la presión de vapor de la solución? Considere que la solución es ideal. A 25 °C, la presión de vapor del agua pura es de 23.76 torr. *c*) ¿Cuál es la presión de vapor de la solución a 100 °C?
38. Calcule la presión de vapor del agua sobre cada una de las siguientes soluciones de etilén glicol ($C_2H_6O_2$) a 22 °C (pv del agua pura = 19.83 torr). Se puede suponer que el etilén glicol es no volátil.
    a) $X_{\text{etilén glicol}} = 0.288$
    b) % etilén glicol en masa = 39.0%
    c) etilén glicol 2.42 *m*
39. A −100 °C, el etano, CH_3CH_3, y el propano, $CH_3CH_2CH_3$, son líquidos. A esa temperatura, la presión de vapor del etano puro es de 394 torr y la del propano puro es de 22 torr. ¿Cuál es la presión de vapor a −100 °C sobre una solución que contiene cantidades molares iguales de estas sustancias?
40. Utilice la ley de Raoult para predecir las presiones parciales del vapor sobre una solución que contiene 0.550 mol de acetona (P^0 = 345 torr) y 0.550 mol de cloroformo (P^0 = 295 torr).
41. ¿Cuál es la composición del vapor sobre la solución que se describió en el ejercicio 39?
42. ¿Cuál es la composición del vapor sobre la solución que se describió en el ejercicio 40?
43. Utilice el diagrama de presión de vapor siguiente para estimar *a*) la presión parcial del cloroformo, *b*) la presión parcial de la acetona y *c*) la presión de vapor total de la solución en la cual la fracción molar del $CHCl_3$ es de 0.30, suponiendo un comportamiento *ideal*.



44. Resuelva el ejercicio 43 para una solución *real* de acetona y cloroformo.
45. Se preparó una solución mezclando 50.0 g de diclorometano, CH_2Cl_2, y 30.0 g de dibromometano,

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

CH_2Br_2, a 0 °C. La presión de vapor del CH_2Cl_2 puro es de 0.175 atm y la del CH_2Br_2 es de 0.0150 atm. *a*) Suponiendo un comportamiento ideal, calcule la presión de vapor total de la solución. *b*) Calcule la fracción molar del CH_2Cl_2 y del CH_2Br_2 del *vapor* sobre el líquido. Suponga que tanto el vapor como la solución se comportan idealmente.

Elevación del punto de ebullición y depresión del punto de congelación: soluciones de no electrolitos

46. Calcule el punto de ebullición de una solución acuosa de etilén glicol 2.97 *m*, un no electrolito no volátil.

© Charles Steele

Soluciones de etilén glicol

47. Una solución se prepara disolviendo 8.89 g de azúcar común (sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 342 g/mol) en 34.0 g de agua. Calcule el punto de ebullición de la solución. La sacarosa es un no electrolito no volátil.
48. ¿Cuál es el punto de congelación de la solución que se describió en el ejercicio 46?
49. ¿Cuál es el punto de congelación de la solución que se describió en el ejercicio 47?
50. Con referencia a la tabla 14.2, suponga que tiene una solución de un no electrolito no volátil 0.175 *m* en cada solvente que ahí se enlista. *a*) ¿Cuál tendría la mayor depresión del punto de congelación, *b*) el punto de congelación más bajo, *c*) la mayor elevación del punto de ebullición y *d*) el punto de ebullición más alto?
51. Una solución de dextrosa, $C_6H_{12}O_6$, al 5.00% en agua se designa como DA_5. Esta solución puede utilizarse como fuente de nutrición cuando se introduce por inyección intravenosa; calcule el punto de congelación y el punto de ebullición de una solución de DA_5.
52. El jugo de limón es una solución compleja que no se congela en un congelador doméstico a una temperatura del orden de −11 °C. ¿A qué temperatura se congelará el jugo de limón si su molalidad efectiva es equivalente al de una solución de glucosa 10.0 *m*?
53. ▲ La "graduación" de una bebida alcohólica es el doble del porcentaje en volumen de etanol, C_2H_5OH, en agua. La densidad del etanol es de 0.789 g/mL y la del agua es de 1.00 g/mL. En un día de invierno frío se dejó a la intemperie una botella de graduación 100 *a*) ¿Se congelará el ron si la temperatura desciende a −18 °C? *b*) El ron se usa para cocinar y hornear. ¿A qué temperatura hierve un ron de graduación 100?
54. Una muestra de 3.0 g de un no electrolito se separó de la grasa de bovino y se determinó que la masa molecular del compuesto fue de 137 uma. La muestra se disolvió en 250.0 mL de etanol. ¿A qué temperatura debe hervir la solución? Datos del etanol: punto de ebullición = 78.41 °C; K_b = 1.22 °C/*m*; densidad = 0.789 g/mL.
55. El punto de ebullición normal del benceno es de 80.1 °C. Una muestra de 0.85 g de un compuesto no volátil, con masa molar de 185 g/mol, se disolvió en 2.75 g de benceno. ¿Cuál es el punto de ebullición que se espera de esta solución?
56. El cobre puro se funde a 1083 °C. Su constante de depresión del punto de congelación molal es de 23 °C/*m*. ¿Cuál será el punto de fusión de un bronce que se compone del 12% de Zn y del 88% de Cu en masa?
57. ¿Cuántos gramos del no electrolito sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, deben disolverse en 725 g de agua para dar una solución que se congele a −1.85 °C?
58. Una solución acuosa contiene 0.180 g de un soluto no iónico desconocido en 50.0 g de agua. La solución se congela a −40 °C. ¿Cuál es la masa molar del soluto?
59. Se preparó una solución disolviendo 3.75 g de un soluto no volátil en 108.7 g de acetona. La solución hirvió a 56.58 °C. El punto de ebullición de la acetona pura es de 55.95 °C y su K_b es de 1.71 °C/*m*. Calcule la masa molecular del soluto.
60. La masa molecular de un compuesto orgánico se determinó por medición de la depresión del punto de congelación de una solución en benceno. Una muestra de 0.500 g se disolvió en 75.0 g de benceno y la depresión resultante fue de 0.53 °C. ¿Cuál es la masa molecular aproximada? El compuesto dio el análisis elemental siguiente: C 37.5%, H 12.5% y O 50.0% en masa. Determine la fórmula y la masa molecular exacta de la sustancia.
61. Cuando 0.154 g de azufre se molieron como polvo fino y se fundieron con 4.38 g de alcanfor, el punto de congelación del alcanfor se abatió 5.47 °C. ¿Cuál es la masa molecular del azufre? ¿Cuál es su fórmula molecular?
62. ▲ *a*) Suponga que se disuelven 6.00 g de muestra de una mezcla de naftaleno, $C_{10}H_8$, y antraceno, $C_{14}H_{10}$, en 360 g de benceno. Se observó que la solución se congela a 4.85 °C. Calcule la composición porcentual (en masa) de la muestra. *b*) ¿A qué temperatura debe hervir la solución? Considere que el naftaleno y el antraceno son no electrolitos no volátiles.

Elevación del punto de ebullición y depresión del punto de congelación: soluciones de electrolitos

63. Explique la asociación en solución. ¿Puede sugerir por qué el término "apareamiento iónico" suele utilizarse para describir este fenómeno?
64. Imagine que tiene que separar soluciones acuosas 0.10 *M* de las sales siguientes: $LiNO_3$, $Ca(NO_3)_2$ y $Al(NO_3)_3$.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

¿En cuál esperaría encontrar la mayor concentración de partículas? ¿Qué solución esperaría que condujera mejor la electricidad (con más intensidad)? Explique su razonamiento.

65. ¿Cuál es la importancia del factor de Van't Hoff (*i*)?

66. ¿Cuál es el valor del factor de Van't Hoff, *i*, de los electrolitos fuertes siguientes a dilución infinita? *a*) Na_2SO_4; *b*) NaOH; *c*) $Al_2(SO_4)_3$; *d*) $CaSO_4$.

67. Compare el número de partículas de soluto que están presentes en volúmenes iguales de soluciones de concentraciones iguales de electrolitos fuertes, electrolitos débiles y no electrolitos.

68. En cuatro vasos de precipitados hay soluciones acuosas 0.010 *m* de CH_3OH, $KClO_3$, $CaCl_2$ y CH_3COOH, respectivamente. Sin efectuar el cálculo del punto de congelación real de cada solución, ordénelas de modo creciente según su punto de congelación.

69. ▲ Una solución acuosa 0.050 *m* de $K_3[Fe(CN)_6]$ tiene un punto de congelación de −0.2800 °C. Calcule la concentración total de partículas de soluto de esta solución e interprete sus resultados.

70. ▲ Una solución se prepara disolviendo 1.25 g de cada sal siguiente NaCl, NaBr y NaI en 150 g de agua. ¿Cuál es la presión de vapor sobre esta solución a 100 °C? Suponga que las sales se disocian por completo.

71. El "pez hielo" vive bajo la capa de hielo donde la temperatura del agua es de −4 °C. Este pez no se congela a esa temperatura debido a los solutos que contiene su sangre. La concentración de soluto de la sangre del pez puede relacionarse con la concentración de la solución cloruro de sodio que tendría el mismo punto de congelación. ¿Cuál es la concentración mínima de una solución de cloruro de sodio que no se congela a −4 °C? Suponga un comportamiento ideal y una disociación completa del NaCl.

72. ¿Qué solución se congelaría a una temperatura más baja: una solución de sulfato de sodio 0.100 *m* o una solución 0.100 *m* de sulfato de calcio? Explique su respuesta.

73. Se preparan dos soluciones, en una se disuelven 10.0 gramos de nitrato de sodio en 0.500 kg de agua y en la otra se disuelven 10.0 gramos de nitrato de calcio en 0.500 kg de agua. ¿Qué solución se congelará a menor temperatura? Explique su respuesta sin realizar cálculos.

74. Se prepararon varias soluciones acuosas 1.1 *m*. Prediga, sin realizar cálculos, qué solución de cada par hervirá a mayor temperatura. *a*) NaCl o LiCl, *b*) NaCl o Na_2SO_4, *c*) Na_2SO_4 o HCl, *d*) HCl o $C_6H_{12}O_6$, *e*) $C_6H_{12}O_6$ o CH_3OH, *f*) CH_3OH o CH_3COOH, *g*) CH_3COOH o KCl.

75. Identifique, sin realizar cálculos, cuál de las soluciones siguientes de cada par, preparada por disolución de 65.0 g de soluto en 150 mL de agua, exhibirá el punto de ebullición más elevado. Explique su respuesta. *a*) NaCl o LiCl, *b*) LiCl o Li_2SO_4, *c*) Na_2SO_4 o HCl, *d*) HCl o $C_6H_{12}O_6$, *e*) $C_6H_{12}O_6$ o CH_3OH, *f*) CH_3OH o CH_3COOH, *g*) CH_3COOH o KCl.

76. ¿Cuál es el punto de ebullición de una solución compuesta de 15.0 g de urea, $(NH_2)_2C0$, en 0.500 kg de agua?

77. *Estime* el punto de congelación de una solución acuosa que contiene 2.0 moles de $CaCl_2$ en 1000.0 gramos de agua.

78. Una solución de ácido acético 0.100 *m* en agua se congela a −0.188 °C. Calcule el porcentaje de ionización del CH_3COOH de esta solución.

79. ▲ En un congelador de helados casero, se baja el punto de congelación del baño de agua (donde se va a colocar la heladera) al disolver NaCl en agua para preparar una salmuera. Se observa que ésta al 15% se congela a −10.89 °C. ¿Cuál es el valor del factor de Van't Hoff, *i*, de esta solución?

© Charles D. Winters

Helado

80. El CsCl se disuelve en agua según

$$CsCl(s) \xrightarrow{H_2O} Cs^+(ac) + Cl^-(ac)$$

Una solución de CsCl 0.121 *m* se congela a −0.403 °C. Calcule *i* y el porcentaje de disociación aparente del CsCl de esta solución.

Presión osmótica

81. ¿Qué son la ósmosis y la presión osmótica?

82. ▲ Demuestre con números que la molalidad y la molaridad de cloruro de sodio acuoso 1.00×10^{-4} *M* son casi iguales. ¿Por qué esto es cierto? ¿Podría ser esto cierto si el agua se sustituye por otro solvente, digamos acetonitrilo, CH_3CN? ¿Por qué? La densidad del CH_3CN es de 0.786 g/mL a 20.0 °C.

83. Explique por qué la expresión $\pi = MRT$, donde π es la presión osmótica, se asemeja a la ecuación de los gases ideales? Racionalice en forma cualitativa por qué esto es así.

84. ¿Cuál es la presión osmótica asociada con una solución acuosa de un soluto 0.0200 *M*, que es un no electrolito no volátil, a 75 °C?

85. La presión osmótica de una solución acuosa de un soluto que es un no electrolito no volátil es de 1.21 atm a 0.0 °C. ¿Cuál es la molaridad de la solución?

86. Calcule la depresión del punto de congelación y la elevación del punto de ebullición asociado con la solución del ejercicio 85.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

87. Estime la presión osmótica asociada con 12.5 gramos de una enzima de masa molecular 4.21×10^6 disuelta en 1500 mL de acetato de etilo a 38.0 °C.

88. Tomando en cuenta la asociación iónica, calcule la presión osmótica de K_2CrO_4 en agua 1.20 *m* a 25 °C. Consulte la tabla 14.3. La densidad de la solución de K_2CrO_4 1.20 *m* es de 1.25 g/mL.

89. Sin considerar la asociación iónica, estime la presión osmótica de K_2CrO_4 en agua 1.20 *m* a 25 °C. La densidad de la solución de K_2CrO_4 1.20 *m* es de 1.25 g/mL.

90. ▲ Muchos compuestos biológicos se separan y purifican en cantidades muy pequeñas. Se disuelven 11.0 mg de una macromolécula biológica con masa molecular de 2.00×10^4 en 10.0 g de agua. *a*) Calcule el punto de congelación de la solución. *b*) Calcule la presión osmótica de la solución a 25 °C. *c*) Suponga que se trata de usar el punto de congelación para *determinar* la masa molecular de esta sustancia y que se comete un error sólo de 0.001 °C en la medición de la temperatura. ¿Qué error porcentual causaría esto en el cálculo de la masa molecular? *d*) Suponga que al medir la presión osmótica se comete un error de sólo 0.1 torr (un experimento no tan difícil). ¿Qué error porcentual causaría esto en el cálculo de la masa molecular?

Coloides

91. ¿En qué difiere una dispersión coloidal de una solución verdadera?

92. Indique la diferencia entre *a*) sol, *b*) gel, *c*) emulsión, *d*) espuma, *e*) sol sólido, *f*) emulsión sólida, *g*) espuma sólida, *h*) aerosol sólido e *i*) aerosol líquido. Trate de dar un ejemplo que no esté en la tabla 14.4.

93. ¿Qué es el efecto Tyndall y qué lo causa?

94. Señale la diferencia entre los coloides hidrófilos e hidrofóbicos.

95. ¿Qué es un emulsificante?

96. Indique la diferencia entre jabones y detergentes. ¿Cómo interactúan con el agua dura? Escriba una ecuación en la que muestre la interacción entre un jabón y agua dura que contiene iones Ca^{2+}.

97. ¿Cuál es la desventaja de los detergentes a base de alquilbencensulfonatos ramificados (ABS) y los detergentes a base de alquilbencensulfonatos de cadena lineal (LAS)?

Ejercicios mixtos

98. ▲ Se prepara una solución acuosa por disolución de 1.56 g de $AlCl_3$ anhidro en 50.0 g de agua que tiene un punto de congelación de −1.61 °C. Calcule el punto de ebullición y la presión osmótica de esta solución a 25 °C. La densidad de la solución es de 1.002 g/mL a 25 °C. K_f y K_b del agua son de 1.86 °C/*m* y 0.512 °C/*m*, respectivamente.

99. El aire seco contiene el 20.94% de O_2 en volumen. A 25 °C, la solubilidad del O_2 en agua es de 0.041 g de O_2 por litro de agua. ¿Cuántos litros de agua se necesitan para disolver el O_2 que contiene un litro de aire seco a 25 °C y 1.00 atm?

100. *a*) El punto de congelación de una solución acuosa de ácido acético, CH_3COOH, al 1.00% es de −0.310 °C. ¿Cuál es la masa formular aproximada del ácido acético en agua? *b*) La depresión del punto de congelación de una solución al 1.00% de ácido acético en benceno es de 0.441 °C. ¿Cuál es la masa formular del ácido acético en este solvente? Explique la diferencia.

101. Una solución acuosa de cloruro de amonio contiene el 5.75% en masa de NH_4Cl. La densidad de la solución es de 1.0195 g/mL. Exprese la concentración de esta solución en molaridad, molalidad y fracción molar del soluto.

102. En el almidón hay enlaces C — C, C — H, C — O y O — H. Los hidrocarburos sólo tienen enlaces C — CC y C — H; tanto el almidón como los aceites hidrocarbonados pueden formar dispersiones coloidales en agua. *a*) ¿Qué dispersión se clasifica como hidrófoba? *b*) ¿Cuál es hidrofílica? *c*) ¿Qué dispersión es más fácil de preparar y conservar?

103. ▲ Suponga que algunos microorganismos unicelulares se colocan en diversas soluciones acuosas de NaCl. Se observa que las células permanecieron intactas en NaCl al 0.7%, en tanto que en soluciones más concentradas se encogieron y en soluciones más diluidas se hincharon. Considere que el NaCl al 0.7% se comporta como un electrolito *ideal* 1:1. Calcule la presión osmótica del fluido acuoso dentro de las células a 25 °C.

104. ▲ Una muestra de un medicamento ($C_{21}H_{23}O_5N$, masa molecular = 369 g/mol) mezclado con lactosa (un azúcar, $C_{12}H_{22}O_{11}$, masa molecular = 342 g/mol) se analizó por presión osmótica para determinar la cantidad de azúcar presente. Si 100 mL de solución que contiene 1.00 g de la mezcla medicamento-azúcar tiene una presión osmótica de 519 torr a 25 °C, ¿cuál es el porcentaje de azúcar presente?

105. Una solución que contiene 4.52 g de un polímero no electrolito por litro de solución en benceno tiene una presión osmótica de 0.786 torr a 20.0 °C. *a*) Calcule la masa molecular del polímero. *b*) Considere que la densidad de la solución diluida del polímero es igual a la del benceno de 0.879 g/mL. ¿Cuál sería la depresión del punto de congelación de esta solución? *c*) ¿Por qué la elevación del punto de ebullición y la depresión del punto de congelación presentan dificultades para medir la masa molecular de polímeros?

106. ¿Con base en qué seleccionaría los componentes para preparar una solución ideal de un soluto molecular? ¿Cuál de las combinaciones siguientes esperaría que estuviera más cerca de la idealidad? *a*) $CH_4(\ell)$ y $CH_3OH(\ell)$, *b*) $CH_3OH(\ell)$ y NaCl(s), *c*) $CH_4(\ell)$ y $CH_3CH_3(\ell)$.

107. La solución salina fisiológica (suero fisiológico normal) es una solución de NaCl al 0.90%, la cual es isotónica con la sangre humana. Calcule el punto de congelación y punto de ebullición de la solución salina fisiológica. Suponga una disociación completa.

108. Una mezcla utilizada en parasitología "para limpiar grandes nematodos" contiene 500 mL de glicerol, 300 mL del 95% de etanol (por volumen) y 200 mL de agua.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Calcule el volumen del etanol puro, el volumen total del agua, la masa de cada componente, el número de moles de cada uno, así como la fracción molar de cada componente. (Densidades: glicerol = 1.26 g/mL, etanol = 0.789 g/mL y agua = 0.998 g/ mL.) Si eligiera un componente como solvente, ¿sería por volumen, masa o número de moles?

Ejercicios conceptuales

109. Las energías de hidratación para iones, de manera general, aumentan (se vuelven más negativas) cuando su relación de carga/radio aumenta. ¿Qué efecto esperaría que se tenga sobre la energía de hidratación en cada uno de los siguientes cambios si todos los otros factores no cambian: *a*) decremento de la carga iónica (como de Cu^{2+} a Cu^{+}); *b*) aumento del radio iónico (como de 1.66 Å para Rb^{+} a 1.81 Å para Cs^{+})?

110. Diversos gases son sólo mínimamente solubles en agua debido a que no son capaces de crear puentes de hidrogeno con el agua; además, no se ionizan ampliamente y no reaccionan con el agua. Explique la alta solubilidad relativa de cada uno de los siguientes gases en el agua: H_2S (3.5 g/L), SO_2 (106.4 g/l) y NH_3 (520 g/L).

111. A diferencia de la molaridad, la molalidad de una solución es independiente de la temperatura de la solución. Revise las fórmulas definitorias para la molaridad y molalidad. ¿Por qué la molaridad de una solución cambia con una variación de la temperatura, mientras que la molalidad no lo hace?

112. ¿Qué efectos hay en las siguientes propiedades de las soluciones al añadir un soluto a un solvente, comparados con aquellas del solvente puro?
a) ___________ la presión de vapor, *b*) __________ el punto de ebullición, *c*) ___________ el punto de congelación y *d*) ___________ la presión osmótica.

113. De manera ideal, ¿cuántas partículas (moléculas o iones) se producen por unidad formular cuando cada una de las siguientes sustancias se disuelven en agua: etilén glicol [$C_2H_4(OH)_2$, no electrolito] e hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], fosfato de potasio (K_3PO_4) y nitrato de amonio (NH_4NO_3)?

114. En las primeras cinco secciones de este capítulo se utilizó el término "disolución" para describir el proceso mediante el cual un solvente dispersa a un soluto para formar una solución. En un diccionario común, se define *disolución* como "descomposición en fragmentos o partes". Utilizando cualquiera de las definiciones, compare los dos usos del término. "Se dispone que el estado debe disolverse." "La facilidad de disolución de un soluto depende de dos factores."

115. ▲ Considere dos no electrolitos A y B. La masa molecular de A es mayor que la de B y ambos son solubles en el solvente C. Se prepara una solución disolviendo *x* gramos de A en 100 gramos de C. Se prepara otra solución disolviendo los mismos gramos, *x*, de B en 100 gramos de C. Suponga que la densidad de las dos soluciones es igual. *a*) ¿Cuál de las soluciones tiene mayor molalidad? *b*) ¿Qué solución tiene mayor fracción molar de soluto? *c*) ¿Qué solución tiene mayor porcentaje en masa de soluto? *d*) ¿Qué solución tiene mayor molaridad?

116. Es común que el valor del factor de Van't Hoff, *i*, sea menor que el valor ideal. Es menos común que sea más grande que el valor ideal. Ofrezca una explicación molecular en los casos en que el valor de *i* que se observa es mayor que el valor ideal.

117. ▲ Una solución acuosa de un ácido monoprótico 1.0 *m* se congela a −3.35 °C; una solución de ácido 2.0 *m* se congela a −6.10 °C; una solución del ácido 4.0 *m* se congela a −8.70 °C. Calcule el factor de Van't Hoff, *i*, del ácido a cada concentración. Trace una gráfica de *i* en función de la concentración y a partir de la gráfica determine el valor de *i* de la solución 3.0 *m*. Describa la tendencia general del valor de *i* en función de la concentración.

118. Utilice los datos del ejercicio 117 para calcular el porcentaje de ionización del ácido en las soluciones 1.0 *m*, 2.0 *m* y 4.0 *m*. Describa la tendencia general del valor del porcentaje de ionización en función de la concentración.

119. ▲ Cuando se incluye el factor de Van't Hoff, *i*, la elevación del punto de ebullición viene a ser $\Delta T_b = iK_bm$. El factor de Van't Hoff puede insertarse de la misma manera en la ecuación de la depresión del punto de congelación y en la ecuación de la presión osmótica. Sin embargo, no puede insertarse de la misma manera en la ecuación del abatimiento de la presión de vapor. Demuestre de manera algebraica que $\Delta P_{solvente} = iX_{soluto}P^0_{solvente}$ no equivale a $\Delta P_{solvente} = \{(ix \text{ moles}_{soluto})/[(ix \text{ moles}_{soluto}) + (\text{moles}_{solvente})]\} P^0_{solvente}$. ¿Cuál es la ecuación correcta para $\Delta P_{solvente}$?

120. Las dos soluciones que se muestran aquí se prepararon por disolución de 194 g de K_2CrO_4 (1.00 mol) en un matraz volumétrico de 1.00 L. La solución de la derecha se diluyó hasta la marca de 1 L del cuello del matraz; la de la izquierda se diluyó por adición de 1.00 L de agua. ¿Cuál solución, la de la izquierda o la de la derecha, es *a*) más concentrada; *b*) una solución 1.00 *m*; *c*) una solución 1.00 *M*?

© Charles D. Winters

Soluciones de cromato

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

121. ¿Qué método esperaría que fuera mejor para determinar la masa molecular de una muestra desconocida, ¿el de abatimiento del punto de congelación o el de elevación del punto de ebullición? Explique su respuesta.

122. Los caramelos macizos se componen de cristales de azúcar en forma de perla o de barra. Proponga un método para elaborar caramelos macizos y explique cada paso.

123. Las concentraciones que se expresan en partes por millón (ppm) y partes por mil millones (ppb, del inglés *parts per billion*) suelen no tener significado para mucha gente, sino hasta que relacionan números grandes y pequeños según su experiencia. ¿Cuántos segundos equivalen a 1 ppm de un año?

Construyendo su conocimiento

124. ▲ El DDT es una toxina que se encuentra aun en el tejido adiposo de algunos animales; el DDT se introdujo en los lagos y ríos debido a los escurrimientos causados por las operaciones agrícolas donde se utilizó durante años como insecticida. En los lagos y ríos no se disuelve a gran escala, sino que se acumula en el fondo de los mismos e ingresa al cuerpo de los animales a través del tejido adiposo al alimentarse. Los microorganismos acumulan el DDT, los peces se alimentan de microorganismos, y así sucesivamente. Para nuestra fortuna, se ha biodegradado gran parte de las una vez grandes cantidades de DDT acumuladas en lagos y ríos. Con base en esta información, ¿qué puede concluir acerca de las fuerzas intermoleculares presentes en el DDT?

125. Dibuje la figura 14.1, pero, en lugar de usar círculos en color para representar a las moléculas de soluto y solvente, utilice el modelo de barras y esferas para representar al agua como solvente y a la acetona, CH_3COCH_3, como soluto. Utilice líneas punteadas para mostrar los puentes de hidrógeno. Doce moléculas de agua y dos moléculas de acetona deben ser suficientes para ilustrar la interacción entre estos dos tipos de moléculas.

126. El árbol de arce sacarino crece a una altura aproximada de 13 metros y sus raíces está en contacto con el agua del suelo. ¿Cuál debe ser la concentración de azúcar de su savia si sólo la presión osmótica es la que lleva la savia a la punta del árbol a 15 °C? La densidad del mercurio es de 13.6 g/cm^3 y puede considerarse que la densidad de la savia es de 1.10 g/cm^3.

127. Muchos iones metálicos se hidratan en solución por formación de enlaces covalentes coordinados con los pares de electrones no compartidos de las moléculas de agua para formar iones "AB_6". Por su tamaño, estos iones hidratados no pueden pasar a través de la membrana semipermeable que se describió en la sección 14.15, en tanto que el agua como un trímero, $(H_2O)_3$, o tetrámero, $(H_2O)_4$, sí la atraviesa. Los aniones tienden a estar menos hidratados; utilice la teoría RPECV para trazar dibujos tridimensionales del ion $Cu(H_2O)_6^{2+}$ y especies $(H_2O)_3$ para comparar su forma y tamaño posibles.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

128. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para investigar cuál es la circunferencia de la Tierra en el ecuador. ¿A cuánto corresponde 1.00 ppm de esta longitud?

129. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para buscar información sobre el primer ganador del premio Nobel de Química. ¿A qué propiedad coligativa asocia su nombre?

130. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para buscar información sobre el científico John Tyndall. *a*) ¿Qué propiedad coloidal se asocia con el nombre de Tyndall? John Tyndall murió por una sobredosis de un fármaco que su esposa le administró en secreto para tratar de curarlo de una enfermedad que lo atormentó durante años. ¿Qué enfermedad era esa?

131. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) para indagar información sobre coloides comestibles. *a*) Proporcione la dirección de tres sitios donde se estudien coloides comestibles. *b*) Mencione ocho coloides comestibles que no aparezcan en la tabla 14.4. *c*) ¿Es el helado una emulsión, una espuma o un sol? *d*) ¿Es un coloide una parte de la carne enlatada?

132. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre tixotropía. Describa la relación entre tixotropía y las propiedades moleculares de algunos coloides.

133. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre la destilación fraccionada del petróleo. Enliste el nombre e intervalo de punto de ebullición de seis o más fracciones de destilación que por lo general se obtienen del petróleo crudo.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Termodinámica química

© Raymond E. Davis

Miles de los generadores eólicos, como estos ubicados al oeste de Texas, se están convirtiendo cada vez más en una fuente importante de electricidad. La energía cinética del viento hace girar las grandes turbinas de los generadores, los cuales a su vez convierten esa energía cinética en energía eléctrica (potencial).

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de:

- Comprender la terminología de la termodinámica y el significado de los cambios de signo
- Utilizar el concepto de funciones de estado
- Efectuar los cálculos calorimétricos para determinar cambios de energía y entalpía
- Utilizar la ley de Hess para encontrar el cambio de entalpía, ΔH, para la reacción resultante de la combinación de ecuaciones termoquímicas con valores desconocidos de ΔH
- Utilizar la ley de Hess para calcular el cambio de entalpía, ΔH^0, de una reacción mediante el empleo de valores tabulados de la entalpía estándar de formación
- Utilizar la ley de Hess para obtener la entalpía de formación, ΔH^0_f, dados los valores de ΔH^0 de reacción y las entalpías de formación conocidas de las otras sustancias de la reacción
- Utilizar la primera ley de la termodinámica para relacionar calor, trabajo y cambios de energía
- Relacionar el trabajo realizado sobre o por un sistema con los cambios de su volumen
- Utilizar la energía de enlace para estimar el calor de reacción de reacciones en fase gaseosa; utilizar los valores de ΔH de reacciones en fase gaseosa para obtener la energía de enlace
- Comprender el significado de un proceso que favorece la reacción directa favorable a productos (espontáneo) y un proceso que favorece la reacción inversa favorable a reactivos (no espontáneo)
- Comprender la relación entre la entropía y la dispersión de energía y la dispersión de materia (desorden) de un sistema
- Utilizar los valores tabulados de la entropía absoluta para calcular el cambio de entropía, ΔS^0
- Comprender cómo se relaciona la espontaneidad de un proceso con los cambios de entropía (segunda ley de la termodinámica)
- Calcular los cambios de energía libre de Gibbs, ΔG, por dos métodos: *a*) a partir de valores de ΔH y ΔS, y *b*) a partir de valores tabulados de la energía libre molar estándar; saber cuándo utilizar cada tipo de cálculo
- Utilizar ΔG^0 para predecir si un proceso favorece la reacción directa (favorable a productos, espontáneo) a T y P constantes
- Comprender la manera en que los cambios de temperatura pueden influir en la espontaneidad de un proceso
- Predecir el intervalo de temperatura de la espontaneidad de un proceso químico o físico

La energía es muy importante en cada aspecto de nuestra vida cotidiana. Los alimentos que ingerimos proporcionan la energía necesaria para sostener la vida con todas sus actividades e intereses. La disponibilidad de energía relativamente económica es un factor importante en nuestra sociedad tecnológica; esto se refleja en el costo del combustible, en los medios para calentar o enfriar nuestro hogar y lugar de trabajo, y en la electricidad para encender la luz, aparatos y computadoras. También tiene que ver en el costo de los bienes y servicios que compramos, pues una parte sustancial del costo de producción comprende el consumo de energía de una u otra forma. Debemos entender cómo almacenar y usar la energía con bases científicas para aprender a reducir nuestra dependencia del consumo de petróleo y gas natural como principales fuentes de energía. Esta comprensión tiene ramificaciones profundas, que van desde nuestro estilo de vida hasta las relaciones internacionales.

El concepto de energía está en el corazón de la ciencia; en todos los procesos físicos y químicos, incluyendo aquellos en todos los sistemas vivos, hay transferencia de energía. Ya que la energía no puede crearse ni destruirse, debemos comprender cómo efectuar la "contabilidad" de las transferencias de energía de un cuerpo o sustancia a otro o de una forma de energía a otra.

En **termodinámica** se estudian los cambios de energía que acompañan a los procesos físicos y químicos. En estos cambios de energía por lo general interviene *el calor*; de ahí la raíz "termo" de la palabra. En este capítulo se estudiarán los dos aspectos principales de la termodinámica. El primero de ellos es la **termoquímica**. Este aspecto práctico tiene que ver con la manera en *que observamos*, *medimos* y *predecimos* los cambios de energía tanto de cambios físicos como de reacciones químicas. En la segunda parte del capítulo se aborda un aspecto más fundamental de la termodinámica; en ella se aprenderá a utilizar los cambios de energía para predecir si un proceso dado puede o no efectuarse en condiciones especificadas para dar productos (o reactivos) en forma predominante y cómo hacer que un proceso sea más (o menos) favorable.

▶ Algunas formas de energía son: potencial, cinética, eléctrica, nuclear, calórica y luminosa.

Cambios de calor y termoquímica

15.1 Primera ley de la termodinámica

La energía puede definirse como:

> Energía es la capacidad para realizar trabajo o transferir calor.

La energía se clasifica en dos tipos generales: cinética y potencial. La energía cinética es la energía del movimiento. La energía cinética de un objeto es igual a la mitad de su masa, m, multiplicada por el cuadrado de su velocidad, v.

$$E_{\text{cinética}} = \frac{1}{2}mv^2$$

Cuanto más pesado sea un martillo y más rápido su movimiento, mayor será su energía cinética y mayor será la cantidad de trabajo que pueda realizar.

La **energía potencial** es la energía que posee un sistema en virtud de su posición o composición. El trabajo que realizamos al levantar un objeto en un campo gravitacional se almacena en el objeto en forma de energía potencial. Si dejamos caer un martillo, su energía potencial se convierte en energía cinética a medida que cae, y podría realizar trabajo sobre lo que esté golpeando; por ejemplo, clavar un clavo o romper un objeto de vidrio. En forma semejante, un electrón de un átomo tiene energía potencial debida a su fuerza electrostática, la cual se origina por la carga positiva del núcleo y por los demás electrones de ese átomo y de los átomos que lo rodean. La energía puede manifestarse en muchas otras formas: energía eléctrica, energía radiante (luz), energía nuclear y energía química. A nivel atómico o molecular, estas formas pueden considerarse como energía cinética o energía potencial.

La energía química de un combustible o alimento proviene de la energía potencial que se almacena en los átomos debido a la distribución en las moléculas. Esta energía química almacenada puede liberarse cuando los compuestos experimentan cambios químicos, como los que ocurren en la combustión y el metabolismo.

Las reacciones en las que se libera energía en forma de calor reciben el nombre de reacciones **exotérmicas**. Las reacciones de combustión de los combustibles fósiles son ejemplos conocidos de reacciones exotérmicas; los hidrocarburos, entre ellos el metano, (CH_4), el componente principal del gas natural, y el octano, (C_8H_{18}), uno de los componentes menores de la gasolina, experimentan combustión con un exceso de O_2 para formar CO_2 y H_2O. En estas reacciones se libera energía. A continuación se muestra la cantidad de energía calorífica que se desprende a presión constante en la reacción de una mol de metano y dos moles de octano.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) + 890 \text{ kJ}$$

$$2C_8H_{18}(\ell) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(\ell) + 1.090 \times 10^4 \text{ kJ}$$

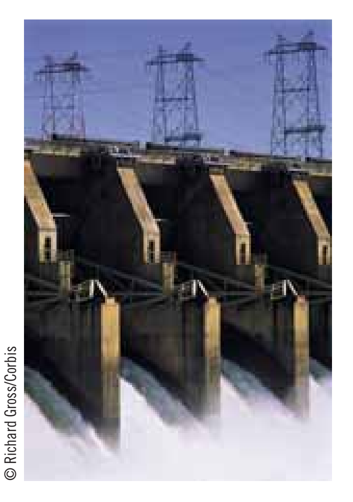
En estas reacciones, la energía total de los productos es menor que la de los reactivos por la cantidad de energía liberada, en su mayor parte calor. Para que estas reacciones tengan lugar se necesita cierta activación inicial (p. ej, calor), lo cual se muestra en la figura 15.1 para el CH_4. Esta energía de activación *más* 890 kJ se desprenden cuando se forman una mol de $CO_2(g)$ y dos moles de $H_2O(\ell)$.

Un proceso en el que se absorbe energía de los alrededores recibe el nombre de **endotérmico**; uno de estos procesos se muestra en la figura 15.2.

Los cambios de energía también acompañan a los cambios físicos (capítulo 13); por ejemplo, en la fusión de una mol de hielo a 0 °C a presión constante se absorben 6.02 kJ de energía.

$$H_2O(s) + 6.02 \text{ kJ} \longrightarrow H_2O(\ell)$$

Esto nos indica que la energía total del agua se incrementa 6.02 kJ en forma de calor durante el cambio de fase, a pesar de que la temperatura permanece constante.



© Richard Gross/Corbis

Cuando la materia cae de un nivel alto a uno bajo, su energía gravitacional potencial se convierte en energía cinética. En una planta hidroeléctrica, la energía cinética de una caída de agua se convierte en energía eléctrica (potencial).

► Un hidrocarburo es un compuesto binario que sólo tiene carbono e hidrógeno. Los hidrocarburos pueden ser gaseosos, líquidos o sólidos, y todos se pueden quemar.

La cantidad de calor que aparece en esta ecuación siempre se refiere a la reacción de las moles de reactivos y productos que se especifican en los coeficientes. Esto se llama *una mol de reacción*. (Aunque puede mostrarse más de una mol de reactivos o productos.)

ANALICE

Es importante especificar el estado físico de todas las sustancias debido a que los estados físicos distintos tienen contenido diferente de energía.

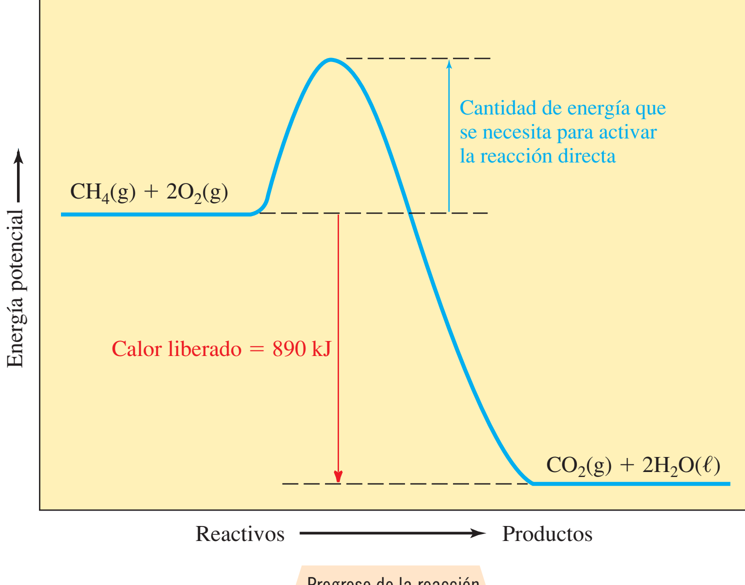
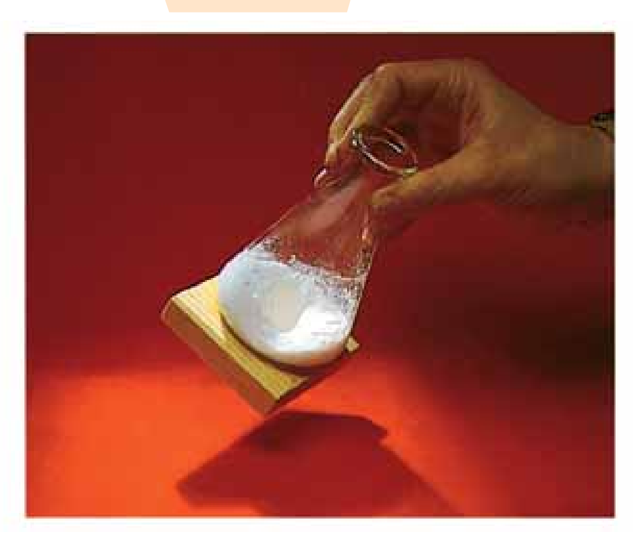
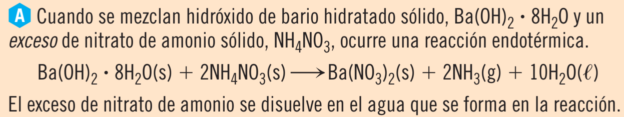


Figura 15.1 La diferencia entre la energía potencial de los reactivos —una mol de $CH_4(g)$ y dos moles de $O_2(g)$— y la de los productos —una mol de $CO_2(g)$ y dos moles de $H_2O(\ell)$— es la cantidad de calor liberado en esta reacción *exotérmica* a presión constante. En esta reacción, es de 890 kJ/mol de reacción. En este capítulo se verá cómo se mide el calor que se absorbe o se desprende y cómo calcularlo a partir de otros cambios de calor conocidos. Para que la reacción se inicie es necesario aplicar alguna activación inicial; por ejemplo calor (consulte la sección 16.6). En ausencia de esta energía de activación, una mezcla de CH_4 y O_2 a temperatura ambiente puede perdurar durante mucho tiempo sin reaccionar. En una reacción *endotérmica*, el nivel final es más alto que el inicial.





A Cuando se mezclan hidróxido de bario hidratado sólido, $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ y un *exceso* de nitrato de amonio sólido, NH_4NO_3, ocurre una reacción endotérmica.

$$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O(s) + 2NH_4NO_3(s) \longrightarrow Ba(NO_3)_2(s) + 2NH_3(g) + 10H_2O(\ell)$$

El exceso de nitrato de amonio se disuelve en el agua que se forma en la reacción.

B El proceso de disolución también es muy endotérmico; si el matraz se coloca sobre un bloque de madera húmedo, el agua se congela y hace que se pegue el bloque al matraz.

Figura 15.2 Un proceso endotérmico.

En la **primera ley de la termodinámica** se compendian algunas ideas importantes acerca de la energía.

> La cantidad combinada de materia y energía en el universo es constante.

La **ley de la conservación de la energía** es sólo otra forma de enunciar la primera ley de la termodinámica.

> La energía no puede ser creada ni destruida en ningún proceso. La energía se puede transformar en otras formas de energía o se puede convertir en materia bajo condiciones especiales, como las reacciones nucleares.

15.2 Algunos términos de la termodinámica

Las sustancias que intervienen en los cambios químicos y físicos que se están estudiando reciben el nombre de **sistema**. Todo lo que está en el entorno del sistema constituye sus **alrededores**. El **universo** es el sistema más sus alrededores. El sistema puede considerarse como la parte del universo que se está estudiando. La primera ley de la termodinámica dice que la energía no puede crearse ni destruirse, sólo se transfiere entre el sistema y sus alrededores.

El **estado termodinámico estándar de un sistema** se define mediante una serie de condiciones que especifican por completo todas las propiedades del sistema; por lo general, esta serie comprende la temperatura, presión, composición (identidad y número de moles de cada componente) y estado físico (gas, líquido o sólido) de cada parte del sistema. Una vez que el estado se ha especificado, todas las demás propiedades, tanto físicas como químicas, quedan establecidas.

A las propiedades del sistema, como son P, V y T, se les llama **funciones de estado**. El *valor* de una función de estado sólo depende del estado del sistema y no de la forma en que el sistema llegó a ese estado. Un *cambio* de una función de estado describe una *diferencia* entre los dos estados; es independiente del proceso o trayectoria por la cual ocurre el cambio.

▶ Las funciones de estado se representan con letras mayúsculas; aquí, P indica presión; V volumen y T temperatura absoluta.

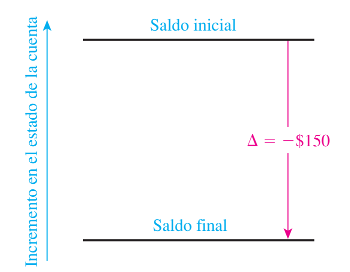
Por ejemplo, considere una muestra de una una mol de agua líquida pura a 30 °C y 1 atm de presión. Si luego de cierto tiempo la temperatura de la muestra es de 22 °C a la misma presión, entonces está en un estado termodinámico diferente. Puede decirse que el cambio *neto* de temperatura es de −8 °C, y no importa si 1) el enfriamiento ocurrió en forma directa (ya sea con lentitud o rapidez) de 30 °C a 22 °C, 2) la muestra primero se calentó a 36 °C, luego se enfrió a 10 °C y por último se calentó a 22 °C, o 3) se siguió otra trayectoria concebible del estado inicial al estado final. El cambio de otras propiedades de la muestra (p. ej., la presión) es igualmente independiente de la trayectoria.

En termodinámica, el uso más importante de una función de estado es la descripción de los *cambios;* la diferencia entre cualquier magnitud, X, se describe como

$$\Delta X = X_{\text{final}} - X_{\text{inicial}}$$

Cuando X aumenta, el valor final es mayor que el valor inicial; por lo tanto, ΔX es *positivo*. Una disminución de X hace que ΔX tenga valor *negativo*.

Una función de estado puede considerarse como una cuenta bancaria: en cualquier momento se puede medir la cantidad de dinero de la cuenta (el saldo) en términos convenientes (p. ej., dólares y centavos). Puede haber cambios en este saldo por razones diversas, ya sean depósitos en la cuenta, expedición de cheques o pago de servicios del banco. En esta analogía, estas transacciones *no* son funciones de estado; sin embargo, provocan *cambios* de la función de estado (el saldo de la cuenta). Puede considerarse el saldo del banco en una escala vertical; un depósito de \$150 modifica el saldo en +\$150, no importa lo que había al principio. Un retiro de \$150 modificaría el saldo en −\$150. En forma semejante, se verá que la energía de un sistema es una función de estado que puede cambiar, por ejemplo, por un "depósito" de energía de absorción de calor o trabajo que se realiza en el sistema, o por un "retiro" de desprendimiento de calor o trabajo que realiza el sistema.



Esta es una representación gráfica de una disminución de \$150 en el saldo bancario. El cambio de este saldo bancario se expresa como $\Delta\$ = \$_{\text{final}} - \$_{\text{inicial}}$. El saldo final es *menor* que el saldo inicial, de modo que el saldo es *negativo* e indica una *disminución*. Hay muchas maneras de realizar este cambio neto: un retiro cuantioso, o alguna combinación de depósitos, retiros, cobro de intereses o cargos por servicios. Todos los cambios de Δ que se estudiarán en este capítulo pueden verse de esta manera.

Pueden describirse *diferencias* entre los niveles de una función de estado sin importar la posición del nivel cero. En el caso de un saldo bancario, el nivel "natural" cero es, desde luego, el momento en que se abre la cuenta, antes de cualquier depósito o retiro. En contraste, el nivel cero de casi todas las escalas de temperatura se fijó de manera arbitraria, y cuando se dice que la temperatura de una mezcla de hielo-agua es de "cero grados Celsius", no se está diciendo que la mezcla no tenía temperatura; simplemente se seleccionó este punto de la escala de temperatura para describir el número *cero*. Las condiciones de mayor temperatura se describen con valores positivos de temperatura, y las de baja temperatura, con valores negativos, "bajo cero". La frase "15 grados más frío" tiene el mismo significado en cualquier parte de la escala; muchas de las escalas que se utilizan en termodinámica se definieron en forma arbitraria de esta manera. Las escalas arbitrarias son útiles cuando sólo interesan los *cambios* de la magnitud que se está describiendo.

Toda propiedad de un sistema que sólo dependa de los valores de sus funciones de estado también es una función de estado; por ejemplo, el volumen de una muestra de agua dada sólo

depende de la presión, la temperatura y el estado físico; el volumen es una función de estado. En el transcurso del capítulo se encontrarán otras funciones de estado termodinámicas.

15.3 Cambios de entalpía

Casi todas las reacciones químicas y los cambios físicos ocurren a presión (generalmente atmosférica) constante.

▶ El símbolo q se utiliza para representar la cantidad de calor que absorbe el sistema; el subíndice p indica un proceso a presión constante.

La cantidad de calor que se transfiere a o sale de un sistema cuando está experimentando un cambio químico o físico a presión constante, q_p, se define como el **cambio de entalpía**, ΔH, del proceso.

Algunas veces un cambio de entalpía se menciona con vaguedad como *un cambio* de calor o *un calor de reacción*. El cambio de entalpía es igual a la entalpía o "contenido de calor", H, de las sustancias que se producen menos la entalpía de las sustancias que se consumen.

$$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}} \qquad \text{o} \qquad \Delta H = H_{\text{sustancias producidas}} - H_{\text{sustancias consumidas}}$$

Es imposible conocer la entalpía (contenido de calor) absoluta de un sistema; sin embargo, *la entalpía es una función de estado* y es *el cambio de entalpía* donde se centrará el interés; este cambio puede medirse en muchos procesos. En las siguientes secciones se verán las reacciones químicas de otra manera y los cambios de entalpía que tienen lugar en estos procesos. Primero se discutirá la determinación experimental de los cambios de entalpía.

15.4 Calorimetría: medición de la transferencia de calor

▶ Para entender esta sección resulta de utilidad un repaso de los cálculos que comprenden la transferencia de calor (secciones 1.14, 13.9 y 13.11).

▶ El aislamiento que proporciona el poliestireno en el calorímetro tipo "vaso de café" garantiza que salga o entre poco calor del recipiente.

Los cambios de entalpía asociados con un proceso físico o químico pueden determinarse mediante el empleo de una técnica experimental que se conoce con el nombre de *calorimetría*. Esta técnica se basa en la observación del cambio de temperatura cuando un sistema absorbe o libera energía en forma de calor. El experimento se efectúa en un dispositivo llamado **calorímetro**, en el cual se mide el cambio de temperatura de una cantidad conocida de sustancia (por lo general agua) de calor específico conocido. El cambio de temperatura se debe al calor que se absorbe o se desprende en el proceso químico o físico que se está estudiando.

Es común el uso de un calorímetro tipo "vaso de café" (figura 15.3) en clases de laboratorio para medir "calores de reacción" a presión constante, q_p, en soluciones acuosas. Las reacciones se seleccionan de manera que no intervengan reactivos o productos gaseosos; por lo tanto, los reactivos y productos permanecen en el recipiente durante todo el experimento. Este calorímetro puede usarse para medir la cantidad de calor que se absorbe o se libera cuando una reacción tiene lugar en solución acuosa. Se considera que los reactivos y productos son el sistema y el calorímetro más la solución (en su mayor parte agua) son los alrededores. En una reacción exotérmica, la cantidad de calor que se desprende en la reacción puede calcularse a partir del aumento de temperatura del calorímetro y la solución. Puede considerarse que el calor se divide en dos partes.

$$\begin{pmatrix}\text{cantidad de calor}\\ \text{desprendida en la reacción}\end{pmatrix} = \begin{pmatrix}\text{cantidad de calor absorbida}\\ \text{por el calorímetro}\end{pmatrix} + \begin{pmatrix}\text{cantidad de calor absorbida}\\ \text{por la solución}\end{pmatrix}$$

La cantidad de calor absorbida por un calorímetro a menudo se expresa como la capacidad calorífica del calorímetro, en joules por grado. La *capacidad calorífica* de un calorímetro se determina mediante la adición de una cantidad conocida de calor y la medición del aumento de temperatura del calorímetro y de la solución que contiene. Esta capacidad calorífica del calorímetro suele recibir el nombre de *constante del calorímetro*.

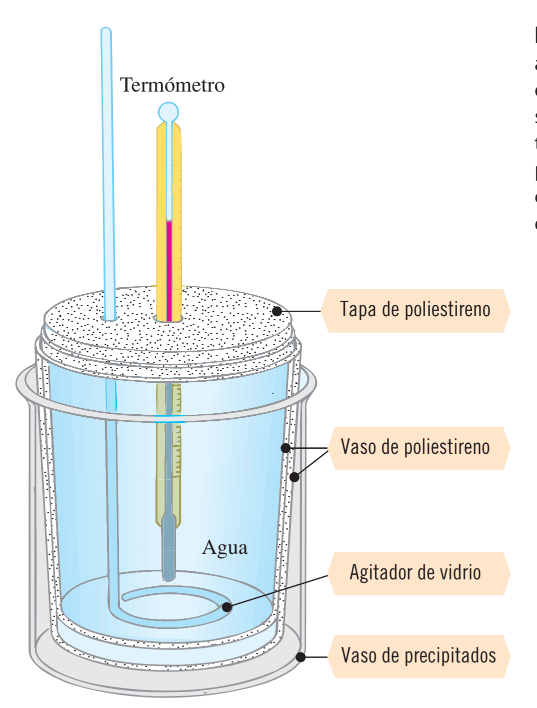


Figura 15.3 Calorímetro tipo vaso de café. El agitador se mueve hacia arriba y hacia abajo para que los reactivos se mezclen bien y la temperatura sea uniforme durante la reacción. Las paredes y la tapa de poliestireno proporcionan el aislamiento para que casi no haya escape de calor. En este tipo de calorímetros se mide q_p, la transferencia de calor, debido a la reacción que ocurre a *presión* constante.

Ejemplo 15.1 Capacidad calorífica de un calorímetro

A un calorímetro que contiene 50.00 g de agua se agregan 3.358 kJ de calor. La temperatura del agua y el calorímetro, originalmente a 22.34 °C, aumentó a 36.74 °C. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/°C. El calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C.

Estrategia

Primero se calcula la cantidad de calor que gana el agua del calorímetro; el resto de calor debe haberlo ganado el calorímetro, de manera que puede determinarse la capacidad calorífica del calorímetro.

Respuesta

$$50.00 \text{ g de } H_2O(\ell) \text{ a } 22.34\ °C \longrightarrow 50.00 \text{ g de } H_2O(\ell) \text{ a } 36.74\ °C$$

El cambio de temperatura es de (36.74 − 22.34) °C = 14.40 °C.

$$\underline{?}\ J = 50.00\ g \times \frac{4.184\ J}{g \cdot °C} \times 14.40\ °C = 3.012 \times 10^3\ J$$

La cantidad total de calor que se agregó fue de 3.358 kJ o 3.358×10^3 J. La diferencia entre estos valores de calor es la cantidad de calor que absorbió el calorímetro.

$\underline{?}$ J = 3.358×10^3 J − 3.012×10^3 J = 0.346×10^3 J, o 346 J que absorbió el calorímetro.

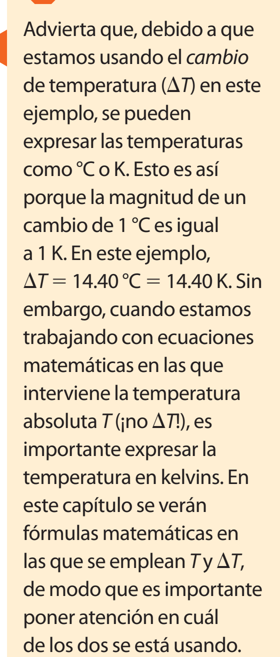
Para obtener la capacidad calorífica del calorímetro, se divide la cantidad de calor que absorbió el calorímetro, 346 J, entre su cambio de temperatura.

$$\underline{?}\ \frac{J}{°C} = \frac{346\ J}{14.40\ °C} = 24.0\ J/°C$$

El calorímetro absorbe 24.0 J de calor por cada incremento de grado Celsius en su temperatura.

Ahora debe resolver el ejercicio 60.

▶ Una forma de agregar calor es mediante el uso de un calentador eléctrico.



ANALICE

Advierta que, debido a que estamos usando el *cambio* de temperatura (ΔT) en este ejemplo, se pueden expresar las temperaturas como °C o K. Esto es así porque la magnitud de un cambio de 1 °C es igual a 1 K. En este ejemplo, ΔT = 14.40 °C = 14.40 K. Sin embargo, cuando estamos trabajando con ecuaciones matemáticas en las que interviene la temperatura absoluta T (¡no ΔT!), es importante expresar la temperatura en kelvins. En este capítulo se verán fórmulas matemáticas en las que se emplean T y ΔT, de modo que es importante poner atención en cuál de los dos se está usando.

Ejemplo 15.2 Medición de calor en un calorímetro

Una muestra de 50.0 mL de solución de sulfato de cobre(II) 0.400 *M* a 23.35 °C se mezcló con 50.0 mL de solución de hidróxido de sodio 0.600 *M*, también a 23.35 °C, en el calorímetro de vaso de café del ejemplo 15.1. Luego de que finalizó la reacción, se midió la temperatura de la mezcla resultante y fue de 25.23 °C. La densidad de la solución final fue de 1.02 g/mL. Calcule la cantidad de calor que se desprendió. Considere que el calor específico de la solución es igual al del agua pura, 4.184 J/g · °C.

$$CuSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac)$$

Estrategia

▶ Cuando se mezclan soluciones acuosas *diluidas*, sus volúmenes son casi aditivos.

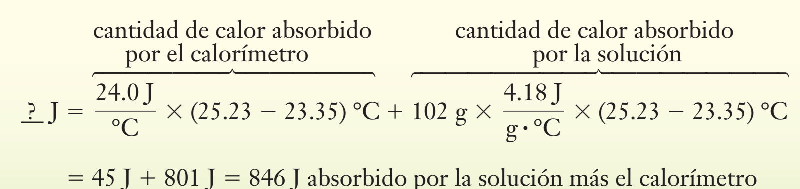
El calorímetro *y* la solución absorben la cantidad de calor que se desprende en la reacción. Para obtener la cantidad de calor que absorbe la solución, debe conocer la masa de solución; para obtenerla se supone que el volumen de la mezcla de reacción es la suma de los volúmenes de las soluciones originales.

Respuesta

La masa de la solución es

$$\underline{?}\text{ g de soln} = (50.0 + 50.0)\text{ mL} \times \frac{1.02\text{g de soln}}{\text{mL}} = 102\text{ g de soln}$$

La cantidad de calor que absorbe el calorímetro *más* la cantidad que absorbe la solución es de



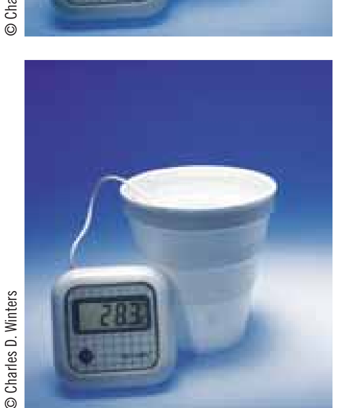
$$\underline{?}\text{ J} = \underbrace{\frac{24.0\text{ J}}{°C} \times (25.23 - 23.35)\text{ °C}}_{\text{cantidad de calor absorbido por el calorímetro}} + \underbrace{102\text{ g} \times \frac{4.18\text{ J}}{\text{g}\cdot°C} \times (25.23 - 23.35)\text{ °C}}_{\text{cantidad de calor absorbido por la solución}}$$

$$= 45\text{ J} + 801\text{ J} = 846\text{ J absorbido por la solución más el calorímetro}$$

Por lo tanto, en la reacción deben haberse desprendido 846 J, o 0.846 kJ, de calor.

Ahora debe resolver el ejercicio 64a).

© Charles D. Winters



© Charles D. Winters

El calor que se desprende en la reacción de HCl(ac) y NaOH(ac) hace que aumente la temperatura de la solución.

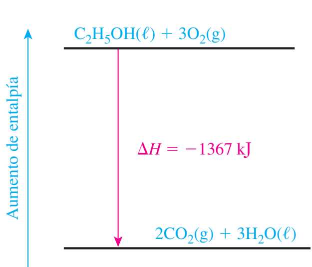
15.5 Ecuaciones termoquímicas

Una ecuación química balanceada, junto con su valor de ΔH, recibe el nombre de **ecuación termoquímica**. Por ejemplo,

$$\underset{1\text{ mol}}{C_2H_5OH(\ell)} + \underset{3\text{ mol}}{3O_2(g)} \longrightarrow \underset{2\text{ mol}}{2CO_2(g)} + \underset{3\text{ mol}}{3H_2O(\ell)} + 1367\text{ kJ}$$

es una ecuación termoquímica que describe la combustión de una mol de etanol líquido a una temperatura y presión dadas. Los coeficientes en una ecuación termoquímica balanceada *deben* interpretarse como *número de moles de* cada reactivo y producto. Por lo tanto, se desprenden 1367 kJ de calor cuando *una* mol de $C_2H_5OH(\ell)$ reacciona con *tres* moles de $O_2(g)$ para producir *dos* moles de $CO_2(g)$ y *tres* moles de $H_2O(\ell)$. Se hace referencia a esta cantidad de reacción como una mol de reacción, la cual se escribe en forma abreviada "mol de rxn". Esta interpretación permite escribir tantos factores unitarios como se desee.

$$\frac{1\text{ mol de }C_2H_5OH(\ell)}{1\text{ mol de rxn}}, \quad \frac{2\text{ mol de }CO_2(g)}{1\text{ mol de rxn}}, \quad \frac{1367\text{ kJ de calor desprendido}}{1\text{ mol de rxn}}, \text{ y así sucesivamente}$$



La ecuación termoquímica se escribe comúnmente como

$$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell) \qquad \Delta H = -1367\text{ kJ/mol de rxn}$$

El signo negativo indica que ésta es una reacción *exotérmica* (esto es, *libera* calor).

ΔH siempre se interpreta como el cambio de entalpía de la reacción tal como está escrita; esto es, (cambio de entalpía)/(mol de reacción), donde "mol de reacción" significa "número de moles de cada sustancia que mostrados por los coeficientes de la ecuación balanceada".

Pueden utilizarse varios factores unitarios para interpretar esta ecuación termoquímica.

$$\frac{1367\text{ kJ desprendidos}}{\text{mol de reacción}} = \frac{1367\text{ kJ desprendidos}}{\text{mol de } C_2H_5OH(\ell)\text{ consumido}} = \frac{1367\text{ kJ desprendidos}}{3\text{ mol de } O_2(g)\text{ consumidos}}$$

$$= \frac{1367\text{ kJ desprendidos}}{2\text{ mol de } CO_2(g)\text{ formados}} = \frac{1367\text{ kJ desprendidos}}{3\text{ mol de } H_2O(\ell)\text{ formados}}$$

▶ Para interpretar qué significa un valor de ΔH, debe conocerse la ecuación química balanceada a la cual se refiere.

En la reacción inversa se necesitarían absorber 1367 kJ en las mismas condiciones.

$$1367\text{ kJ} + 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g)$$

Esto es, esta reacción es *endotérmica*, con $\Delta H = +1367$ kJ.

$$2CO_2(g) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \qquad \Delta H = +1367\text{ kJ/mol de rxn}$$

Es importante recordar las convenciones siguientes que tienen que ver con las ecuaciones termoquímicas.

1. Los coeficientes de una ecuación termoquímica balanceada se refieren al número de *moles* de reactivos y productos que intervienen. En la interpretación termodinámica de la ecuación *nunca* deben interpretarse los coeficientes como *número de moléculas*; sin embargo, cuando sea necesario es aceptable escribir los coeficientes como fracciones en lugar de enteros. Aún así, los químicos prefieren utilizar los enteros más pequeños para escribir los coeficientes.
2. El valor numérico de ΔH (o cualquier otro cambio termodinámico) es específico para *las moles* de sustancias que se especifican en la ecuación. Esta cantidad de cambio de las sustancias recibe el nombre de *una mol de reacción*, de suerte que podemos expresar ΔH en unidades de energía/mol de rxn. Por brevedad, las unidades de ΔH a veces se escriben kJ/mol o sólo kJ. No importa qué unidades se usen, de lo que se debe estar seguro es de interpretar el cambio termodinámico *por mol de reacción de la ecuación química balanceada a la cual se refiere*. Si en la reacción interviene una cantidad diferente de material, entonces ΔH (u otro cambio) deben escalarse en concordancia.
3. Es importante el estado físico de todas las especies, por lo que debe especificarse. En un cambio de fase se absorbe o se desprende calor por lo que diferentes cantidades de calor pueden intervenir en una reacción dependiendo de las fases en las que se encuentran los reactivos y productos.
4. Por lo general, el valor de ΔH no cambia de manera significativa con cambios de temperatura moderados.

© NASA/Tony Gray y Tom Farrar

El lanzamiento del transbordador espacial requiere aproximadamente de 2×10^{10} kJ de energía. Casi una sexta parte proviene de la reacción de hidrógeno, H_2, y oxígeno, O_2. El resto se debe a la descomposición explosiva del perclorato de amonio, NH_4ClO_4, en cohetes a base de combustible sólido. El lanzamiento final fue el 8 de julio del 2011 para el transbordador *Atlantis*.

Ejemplo 15.3 Ecuaciones termoquímicas

Cuando se queman 2.61 gramos de éter dimetílico, CH_3OCH_3, a presión constante, se desprenden 82.5 kJ de calor. Determine ΔH de la reacción

$$CH_3OCH_3(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell)$$

Estrategia

Escalamos la cantidad de calor que se libera en el experimento que corresponde a la cantidad de CH_3OCH_3 en la ecuación balanceada.

NALICE

El valor de ΔH debe escalarse para que corresponda con una cantidad particular de reacción, descrita por la ecuación termoquímica balanceada.

Respuesta

$$\frac{\underline{?}\ \text{kJ desprendidos}}{\text{mol de rxn}} = \frac{82.5\ \text{kJ desprendidos}}{2.61\ \text{g de } CH_3OCH_3} \times \frac{46.0\ \text{g de } CH_3OCH_3}{\text{mol de } CH_3OCH_3} \times \frac{1\ \text{mol de } CH_3OCH_3}{\text{mol de rxn}}$$
$$= 1450\ \text{kJ/mol de rxn}$$

Debido a que se desprende calor, se sabe que la reacción es exotérmica y el valor de ΔH es negativo.

$$\Delta H = -1450\ \text{kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 21.

Ejemplo 15.4 Ecuaciones termoquímicas

Escriba la ecuación termoquímica de la reacción del ejemplo 15.2.

Estrategia

Debe determinarse *cuánta* reacción tuvo lugar, o sea cuántas moles de reactivos se consumieron; primero se multiplica el volumen, en litros, de cada solución por su concentración en mol/L (molaridad) para determinar las moles de cada reactivo mezclado. A continuación se identifica el reactivo limitante. Escalamos la cantidad de calor que se desprende en el experimento que corresponda a las moles de reactivos que aparecen en la ecuación balanceada.

Respuesta

Se utilizan los datos del ejemplo 15.2,

$$\underline{?}\ \text{mol de } CuSO_4 = 0.0500\ \text{L} \times \frac{0.400\ \text{mol de } CuSO_4}{1.00\ \text{L}} = 0.0200\ \text{mol de } CuSO_4$$

$$\underline{?}\ \text{mol de NaOH} = 0.0500\ \text{L} \times \frac{0.600\ \text{mol de NaOH}}{1.00\ \text{L}} = 0.0300\ \text{mol de NaOH}$$

Se determina cuál es el reactivo limitante (repase la sección 3.3).

Proporción necesaria

$$\frac{1\ \text{mol de } CuSO_4}{2\ \text{mol de NaOH}} = \frac{0.500\ \text{mol de } CuSO_4}{1.00\ \text{mol de NaOH}}$$

Proporción disponible

$$\frac{0.0200\ \text{mol de } CuSO_4}{0.0300\ \text{mol de NaOH}} = \frac{0.667\ \text{mol de } CuSO_4}{1.00\ \text{mol de NaOH}}$$

▶ El NaOH es el reactivo limitante.

Se dispone de más $CuSO_4$ que el necesario para reaccionar con el NaOH; por lo tanto, se desprenden 0.846 kJ de calor mientras se consumen 0.0300 mol de NaOH. La cantidad de calor que se libera por "mol de reacción" es de

NALICE

Escriba las unidades completas, incluyendo las fórmulas de las sustancias. De igual forma, recuerde escalar el cambio de calor de la cantidad de reacción descrita en la ecuación termoquímica balanceada. Se desprende calor, de modo que esta reacción es exotérmica y tiene un valor negativo de ΔH_{rxn}.

$$\frac{\underline{?}\ \text{kJ liberados}}{\text{mol de rxn}} = \frac{0.846\ \text{kJ desprendidos}}{0.0300\ \text{mol de NaOH}} \times \frac{2\ \text{mol de NaOH}}{\text{mol de rxn}} = \frac{56.4\ \text{kJ desprendidos}}{\text{mol de rxn}}$$

Así, cuando la reacción tiene lugar *al grado que indica la ecuación química balanceada*, se desprenden 56.4 kJ. Si se recuerda que las reacciones exotérmicas tienen valor negativo de ΔH_{rxn}, se escribe

$$CuSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac) \qquad \Delta H_{rxn} = -56.4\ \text{kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 64b).

Ejemplo 15.5 Cantidad de calor que se produce

Cuando el aluminio metálico se expone al oxígeno atmosférico (como en puertas y ventanas de aluminio), se oxida para formar óxido de aluminio. ¿Cuánto calor se libera por oxidación completa de 24.2 gramos de aluminio a 25 °C y 1 atm? La ecuación termoquímica es

$$4Al(s) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Al_2O_3(s) \qquad \Delta H = -3352\ \text{kJ/mol de rxn}$$

Estrategia

La ecuación termoquímica nos indica que se desprenden 3352 kJ de calor por cada mol de reacción, o sea por cada 4 moles de Al que reaccionan. Se convierten 24.2 g de Al en moles y luego se calculan los kilojoules correspondientes a las moles de Al, utilizando factores unitarios

$$\frac{-3352 \text{ kJ}}{\text{mol de rxn}} \quad \text{y} \quad \frac{1 \text{ mol de rxn}}{4 \text{ mol de Al}}$$

Respuesta

Para 24.2 g de Al,

$$\underline{?} \text{ kJ} = 24.2 \text{ g de Al} \times \frac{1 \text{ mol de Al}}{27.0 \text{ g de Al}} \times \frac{1 \text{ mol de rxn}}{4 \text{ mol de Al}} \times \frac{-3352 \text{ kJ}}{\text{mol de rxn}} = -751 \text{ kJ}$$

Esto indica que se liberan 751 kJ de calor a los alrededores durante la oxidación de 24.2 g de aluminio.

Ahora debe resolver los ejercicios 16 y 17.

NALICE

El *signo* indica que el calor fue liberado, pero sería un disparate gramatical decir en palabras que "fueron liberados −751 kJ de calor". Como una analogía, suponga que usted da a su amigo \$5. Su Δ \$ es −\$5, pero describiendo la transacción usted no podría decir "le di menos cinco dólares" en lugar de "le di cinco dólares".

Sugerencia para resolver problemas Mol de reacción

Recuerde que una ecuación termoquímica puede tener *diferentes* coeficientes (números de moles) de *diferentes* reactivos o productos, los cuales no necesariamente son iguales a uno. En el ejemplo 15.5, una mol de reacción también corresponde a 4 moles de Al(s), 3 moles de O_2(g) y 2 moles de Al_2O_3(s).

15.6 Estados estándar y cambios de entalpía estándar

El **estado termodinámico estándar** de una sustancia es su forma pura más estable a presión estándar (una atmosfera)* y a cierta temperatura específica (25 °C o 298 K, a menos que se especifique otra cosa). Algunos ejemplos de elementos en su estado estándar a 25 °C son: hidrógeno, moléculas diatómicas gaseosas, H_2(g); mercurio, metal líquido plateado, Hg(ℓ); sodio, metal sólido blanco plateado, Na(s); y carbono, sólido negro grisáceo llamado grafito, C(grafito). Se usa C(grafito) en lugar de C(s) para distinguirlo de otras formas sólidas del carbono, como el C(diamante). La reacción C(diamante) ⟶ C(grafito) es *exotérmica* en 1.897 kJ/mol de rxn; por lo tanto, el C(grafito) es más estable que el C(diamante). Algunos ejemplos de estados estándar de compuestos son: etanol (alcohol etílico, o alcohol de grano), un líquido, C_2H_5OH(ℓ); agua, un líquido, H_2O(ℓ); carbonato de calcio, un sólido, $CaCO_3$(s); y dióxido de carbono, un gas, CO_2(g).

▶ Una temperatura de 25 °C es 77 °F, la cual es un poco más alta que la temperatura ambiente típica. Advierta que estas "condiciones termodinámicas estándar" no son las mismas que las de "temperatura y presión estándar" (TPE) que se usan en cálculos de gases donde interviene el volumen molar estándar (capítulo 12).

Recuerde las convenciones siguientes de estados termoquímicos estándar.

1. Para una sustancia *pura* en fase líquida o sólida, el estado estándar es el líquido o sólido puro.
2. Para un gas, el estado estándar es el gas a una presión de *una atmosfera;* en una mezcla de gases, su presión parcial debe ser igual a una atmosfera.
3. Para una sustancia en solución, el estado estándar se refiere a una concentración de *uno molar.*

▶ Si la sustancia existe en varias formas diferentes, la forma que es más estable a 25 °C y 1 atm es el estado estándar.

Con fines de comparación y tabulación, es común hacer referencia a cambios termodinámicos o termoquímicos "en estado estándar" (o más simple, a un *cambio estándar*). Para indicar un cambio de presión estándar, se agrega un superíndice cero. Si se especifica alguna temperatura distinta a la temperatura estándar de 25 °C (298 K), se indica con un subíndice; si no aparece el subíndice, se sobrentiende que la temperatura es de 25 °C (298 K).

▶ En las leyes de los gases (capítulo 12) la temperatura estándar se toma como 0 °C y en termodinámica, como 25 °C.

* La IUPAC cambió la presión estándar de 1 atm a 1 bar. Como 1 bar es igual a 0.987 atm, la diferencia en cálculos termodinámicos es insignificante, salvo en trabajo de alta precisión. Muchas tablas de datos termodinámicos se siguen basando en la presión estándar de 1 atm y estos son los que se usarán en este libro.

▶ Este cambio a veces se menciona como *calor estándar de reacción*. También se le llama "reacción delta H cero".

El **cambio de entalpía estándar**, ΔH^0_{rxn}, de una reacción

$$\text{reactivos} \longrightarrow \text{productos}$$

se refiere al valor de ΔH cuando la cantidad especificada de moles de reactivos, todos en su estado estándar, se convierte *por completo* en la cantidad especificada de moles de productos, todos en su estado estándar.

Se deja que una reacción tenga lugar con los cambios de temperatura o presión si es necesario; cuando la reacción es completa, los productos se regresan a las mismas condiciones de temperatura y presión con los que se comenzó, *sin perder de vista los cambios de energía o entalpía* mientras se hace. Cuando se describe un proceso que está ocurriendo "a T y P constantes", significa que las condiciones inicial y final son las mismas. Como se trata de cambios de funciones de estado, el cambio neto es igual al cambio que se obtendría, de manera hipotética, con T y P mantenidas realmente constantes.

15.7 Entalpía estándar de formación, ΔH^0_f

Es imposible determinar el contenido de entalpía total de una sustancia en una escala absoluta. Ya que sólo es necesario describir los *cambios* en su función de estado, se puede definir una *escala arbitraria* como se indica a continuación.

▶ Puede considerarse que ΔH^0_f es el contenido de entalpía de cada sustancia en su estado estándar respecto del contenido de entalpía de sus elementos en estado estándar; esto es por lo que ΔH^0_f de un elemento es cero en su estado estándar.

La **entalpía estándar de formación**, ΔH^0_f, de una sustancia es el cambio de entalpía de la reacción en la cual *una mol* de sustancia, en un estado especificado, se forma a partir de sus elementos en su estado estándar. Por convención, el valor de ΔH^0_f de cualquier *elemento en su estado estándar* es cero.

La entalpía estándar de formación suele recibir el nombre de **calor estándar de formación** o, más simplemente, **calor de formación**. El superíndice cero de ΔH^0_f significa presión estándar, 1 atmosfera. Los valores negativos de ΔH^0_f describen reacciones de formación exotérmicas, en tanto que los valores positivos de ΔH^0_f describen reacciones de formación endotérmicas.

El cambio de entalpía para ecuación balanceada que produce un compuesto a partir de sus elementos no necesariamente resulta en una entalpía de formación del compuesto. Considere la siguiente reacción exotérmica en condiciones estándar.

$$H_2(g) + Br_2(\ell) \longrightarrow 2HBr(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = -72.8 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Puede advertirse que se forman dos moles de HBr(g) en la reacción como está escrita. La mitad, 36.4 kJ, es la energía que se libera cuando se produce una mol de HBr(g) a partir de sus elementos en estado estándar; el valor de ΔH^0_f del HBr(g) es de −36.4 kJ/mol. Este valor se obtiene al dividir todos los coeficientes en la ecuación balanceada entre 2.

▶ Los coeficientes de $\frac{1}{2}$ que preceden a $H_2(g)$ y $Br_2(\ell)$ *no* implican media molécula de cada uno. En las ecuaciones termoquímicas, los coeficientes siempre se refieren a las moles que se están considerando.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(\ell) \longrightarrow HBr(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = -36.4 \text{ kJ/mol de rxn}$$
$$\Delta H^0_{f\,HBr(g)} = -36.4 \text{ kJ/mol de HBr(g)}$$

En la tabla 15.1 se muestra el calor estándar de formación de algunas sustancias comunes y en el apéndice K se ofrece una lista más completa.

Cuando se hace referencia a una magnitud termodinámica de una *sustancia*, suele omitirse la descripción de la sustancia en las unidades. Los valores tabulados de ΔH^0_f se dan en "kJ/mol"; esto debe interpretarse como "por mol de sustancia en el estado especificado"; por ejemplo, en caso del HBr(g) el valor tabulado de ΔH^0_f de −36.4 kJ/mol debe interpretarse como $\dfrac{-36.4\text{ kJ}}{\text{mol de HBr}(g)}$.

Tabla 15.1 Entalpías molares de formación estándar seleccionadas a 298 K

Sustancia	ΔH_f^0 (kJ/mol)	Sustancia	ΔH_f^0 (kJ/mol)
$Br_2(\ell)$	0	HgS(s) rojo	−58.2
$Br_2(g)$	30.91	$H_2(g)$	0
C(diamante)	1.897	HBr(g)	−36.4
C(grafito)	0	$H_2O(\ell)$	−285.8
$CH_4(g)$	−74.81	$H_2O(g)$	−241.8
$C_2H_4(g)$	52.26	NO(g)	90.25
$C_6H_6(\ell)$	49.03	Na(s)	0
$C_2H_5OH(\ell)$	−277.7	NaCl(s)	−411.0
CO(g)	−110.5	$O_2(g)$	0
$CO_2(g)$	−393.5	$SO_2(g)$	−296.8
CaO(s)	−635.5	$SiH_4(g)$	34.0
$CaCO_3(s)$	−1207.0	$SiCl_4(g)$	−657.0
$Cl_2(g)$	0	$SiO_2(s)$	−910.9

ANALICE

Los valores de ΔH_f^0 del $Br_2(g)$ y del C(diamante) *no son iguales* a 0 a 298 K. Los estados estándar de esos elementos son $Br_2(\ell)$ y C(grafito), respectivamente.

Ejemplo 15.6 Interpretación de ΔH_f^0

La entalpía estándar de formación del etanol, $C_2H_5OH(\ell)$, es de −277.7 kJ/mol. Escriba la ecuación termoquímica de la reacción para la cual $\Delta H^0_{rxn} = -277.7$ kJ/mol de rxn.

Estrategia

La definición de ΔH_f^0 de una sustancia se refiere a una reacción en la que se forma *una mol* de la sustancia a partir de sus elementos *en su estado estándar*. Se escribe una mol de $C_2H_5OH(\ell)$ en el miembro derecho de la ecuación química y se escriben los elementos apropiados en su estado estándar en el miembro izquierdo; se balancea la ecuación *sin cambiar el coeficiente del producto*, aunque tengan que usarse coeficientes fraccionarios en el miembro izquierdo.

Respuesta

$$2C(\text{grafito}) + 3H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell) \qquad \Delta H = -277.7 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

Sugerencia para resolver problemas ¿Cómo interpretar los coeficientes fraccionarios?

Recuerde que los coeficientes de las ecuaciones termoquímicas *siempre* se interpretan como *moles* de reactivos o productos. El $\frac{1}{2}O_2(g)$ de la respuesta del ejemplo 15.6 se refiere a $\frac{1}{2}$ *mol* de moléculas de O_2, o

$$\tfrac{1}{2} \text{ mol de } O_2 \times \frac{32.0 \text{ g de } O_2}{\text{mol de } O_2} = 16.0 \text{ g de } O_2$$

Es importante advertir que esto *no* es igual a una mol de átomos de O (aunque también pesa 16.0 g).

En forma semejante, los coeficientes fraccionarios en

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(\ell) \longrightarrow HBr(g)$$

se refieren a

$$\tfrac{1}{2} \text{ mol de } H_2 \times \frac{2.0 \text{ g de } H_2}{\text{mol de } H_2} = 1.0 \text{ g de } H_2$$

y

$$\tfrac{1}{2} \text{ mol de } Br_2 \times \frac{159.8 \text{ g de } Br_2}{\text{mol de } Br_2} = 79.9 \text{ g de } Br_2$$

respectivamente.

15.8 Ley de Hess

En 1840, G. H. Hess (1802-1850) publicó su **ley de la suma de calor**, la cual derivó a partir de muchas observaciones termoquímicas.

El cambio de entalpía de una reacción es el mismo aunque ocurra en un solo paso o en una serie de pasos.

▶ Como analogía, considere que viaja de Kansas (elevación 270 m sobre el nivel del mar) a Denver (elevación 1600 m) y el cambio de elevación es de (1600 − 270) m = 1330 m, no importa la ruta que tome.

La entalpía es una función de estado; por lo tanto, *su cambio* es independiente de la vía por la cual ocurra una reacción. No se necesita saber si la reacción *ocurre* o siquiera si *puede ocurrir* en la serie de pasos que utilizados en el cálculo. Las pasos deben (aunque sea "en papel") dar como resultado la reacción global. La ley de Hess permite calcular cambios de entalpía de reacciones para las cuales los cambios sólo pueden medirse con dificultad, si es que se pueden medir. En términos generales, la ley de Hess sobre la suma del calor puede representarse como

$$\Delta H^0_{\text{rxn}} = \Delta H^0_{\text{a}} + \Delta H^0_{\text{b}} + \Delta H^0_{\text{c}} + \cdots$$

Aquí, a, b, c,... se refieren a las ecuaciones termoquímicas balanceadas que pueden sumarse para obtener la ecuación de la reacción deseada.

Considere la siguiente reacción.

$$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO(g)} \qquad \Delta H^0_{\text{rxn}} = \underline{?}$$

El cambio de entalpía de esta reacción no puede medirse de manera directa. Aunque el CO(g) es el producto predominante de la reacción del grafito con una cantidad *limitada* de O_2(g), también se produce algo de CO_2(g). Las reacciones siguientes llegan a ser completas con exceso de O_2(g); por lo tanto, los valores de ΔH^0 de estas reacciones se miden experimentalmente. [Se puede disponer de CO(g) puro.]

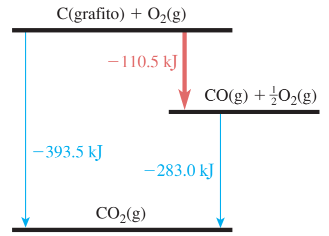
$$\text{C(grafito)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \Delta H^0_{\text{rxn}} = -393.5 \text{ kJ/mol de rxn} \qquad (1)$$
$$\text{CO(g)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO}_2\text{(g)} \qquad \Delta H^0_{\text{rxn}} = -283.0 \text{ kJ/mol de rxn} \qquad (2)$$

▶ De seguro conoce la suma y la resta de ecuaciones algebraicas; este método de combinación de ecuaciones termoquímicas es análogo.

Puede "trabajarse en retroceso" para encontrar la forma en que se combinan estas dos ecuaciones conocidas para obtener la ecuación deseada. Se quiere una mol de CO en el miembro derecho, así que se invierte la ecuación (2), indicada como (−2); de este modo el calor se absorbe en lugar de desprenderse, así que debe cambiarse el signo de ΔH^0. A continuación se suma a la ecuación (1) y se cancela igual cantidad de moles de las mismas especies en ambos miembros. Con esto se obtiene la ecuación de la reacción que se quiere. Si se suman los cambios de entalpía correspondientes se obtiene el cambio de entalpía que se busca.

$$\begin{array}{llr}
 & & \Delta H^0 \\
\text{C(grafito)} + \text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \cancel{\text{CO}_2\text{(g)}} & & -393.5 \text{ kJ/mol de rxn)} \quad (1) \\
\cancel{\text{CO}_2\text{(g)}} \longrightarrow \text{CO(g)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} & & -(-283.0 \text{ kJ/mol de rxn)} \quad (-2) \\
\hline
\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO(g)} & & \Delta H^0_{\text{rxn}} = -110.5 \text{ kJ/mol de rxn}
\end{array}$$

Esta ecuación muestra la formación de una mol de CO(g) en su estado estándar a partir de sus elementos en su estado estándar. De esta manera se determina que ΔH^0_f del CO(g) es de −110.5 kJ/mol.



Representación esquemática de los cambios de entalpía de la reacción

$\text{C(grafito)} + \tfrac{1}{2}\text{O}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CO(g)}$.

El valor de ΔH de cada etapa se basa en las moles de cada sustancia indicada.

Ejemplo 15.7 Combinación de ecuaciones termoquímicas: ley de Hess

Utilice las ecuaciones termoquímicas que se muestran para determinar ΔH^0_{rxn} de la siguiente reacción a 25 °C.

$$\text{C(grafito)} + 2\text{H}_2\text{(g)} \longrightarrow \text{CH}_4\text{(g)}$$

	ΔH^0	
$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-393.5 kJ/mol de rxn	(1)
$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell)$	-285.8 kJ/mol de rxn	(2)
$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$	-890.3 kJ/mol de rxn	(3)

▶ Éstas son reacciones de combustión para las cuales los valores de ΔH^0_{rxn} pueden determinarse con facilidad mediante experimentos calorimétricos.

Estrategia

i) Se quiere como reactivo una mol de C(grafito), así que se escribe la ecuación (1) abajo.

ii) Se quieren dos moles de $H_2(g)$ como reactivo, así que se multiplica la ecuación (2) por 2, designada abajo como 2 × (2).

iii) Se desea como producto una mol de $CH_4(g)$, así que se invierte la ecuación (3) para obtener (−3).

iv) A continuación se suman miembro a miembro estas ecuaciones y el resultado es la ecuación termoquímica que se desea, ya que se cancelan las sustancias que no se desean, y la suma de los valores de ΔH^0 es el ΔH^0 de la reacción deseada.

NALICE

Recuerde que al multiplicar la ecuación termoquímica también se debe multiplicar su ΔH^0 por el mismo factor. Al invertir la ecuación termoquímica se cambia el signo de su ΔH^0.

Respuesta

	ΔH^0	
$C(grafito) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$	-393.5 kJ/mol de rxn)	(1)
$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$	$2(-285.8$ kJ/mol de rxn)	2 × (2)
$CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$	$+890.3$ kJ/mol de rxn)	(−3)
$C(grafito) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_4(g)$	$\Delta H^0_{rxn} = -74.8$ kJ/mol de rxn)	

NALICE

Se utilizó una serie de reacciones para las que los valores de ΔH^0 pueden medirse con facilidad a fin de calcular ΔH^0 de una reacción que no puede llevarse a cabo.

El $CH_4(g)$ no puede formarse de manera directa a partir de C(grafito) y $H_2(g)$; por lo tanto, su valor de ΔH^0_f no puede medirse en forma directa. El resultado de este ejemplo nos indica que este valor es de −74.8 kJ/mol.

Ejemplo 15.8 Combinación de ecuaciones termoquímicas: ley de Hess

Dadas las siguientes ecuaciones termoquímicas, calcule el calor de reacción, a 298 K, de la reacción de etileno con agua para formar etanol.

$$C_2H_4(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$$

	ΔH^0	
$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell)$	-1367 kJ/mol de rxn	(1)
$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$	-1411 kJ/mol de rxn	(2)

Estrategia

La ecuación (1) se invierte para obtener (−1); al invertir la ecuación, el signo de ΔH^0 cambia debido a que la inversa de una reacción exotérmica es una reacción endotérmica. A continuación se suman las ecuaciones termoquímicas.

Respuesta

	ΔH^0	
$2CO_2(g) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g)$	$+1367$ kJ/mol de rxn	(−1)
$C_2H_4(g) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell)$	-1411 kJ/mol de rxn	(2)
$C_2H_4(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$	$\Delta H^0_{rxn} = -44$ kJ/mol de rxn	

NALICE

Si invierte la ecuación química, recuerde cambiar el signo de ΔH^0_{rxn}.

Ahora debe resolver los ejercicios 32 y 34.

Sugerencia para resolver problemas ΔH_f^0 se refiere a una reacción específica

El valor de ΔH^0 de la reacción del ejemplo 15.8 es de −44 kJ por cada mol de $C_2H_5OH(\ell)$ que se forma; sin embargo, esta reacción *no* comprende la formación de $C_2H_5OH(\ell)$ *a partir de sus elementos componentes*, ya que C_2H_4 y H_20 no son elementos; por lo tanto, ΔH_{rxn}^0 *no* es el ΔH_f^0 del $C_2H_5OH(\ell)$. En el ejemplo 15.6 se vio la reacción del ΔH_f^0 del $C_2H_5OH(\ell)$.

En forma semejante, el valor de ΔH_{rxn}^0 de

$$CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

no es valor de ΔH_f^0 del $CO_2(g)$.

Otra interpretación de la ley de Hess permite el empleo de las tablas de valores de ΔH_f^0 para el cálculo del cambio de la entalpía de una reacción; considere de nuevo la reacción del ejemplo 15.8.

$$C_2H_4(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$$

En una tabla de valores de ΔH_f^0 (apéndice K) se obtiene el valor de $\Delta H^0_{f\,C_2H_5OH(\ell)} = -277.7$ kJ/mol, $\Delta H^0_{f\,C_2H_4(g)} = 52.3$ kJ/mol y $\Delta H^0_{f\,H_2O(\ell)} = -285.8$ kJ/mol. Esta información puede expresarse en forma de las ecuaciones termoquímicas siguientes.

	ΔH^0	
$2C(\text{grafito}) + 3H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$	−277.7 kJ/mol de rxn	(1)
$2C(\text{grafito}) + 2H_2(g) \longrightarrow C_2H_4(g)$	52.3 kJ/mol de rxn	(2)
$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell)$	−285.8 kJ/mol de rxn	(3)

Se puede generar la ecuación para la reacción neta deseada al sumar la ecuación (1) al inverso de las ecuaciones (2) y (3). El valor de ΔH^0 para la reacción deseada es igual a la suma de los valores ΔH_f^0 correspondientes.

	ΔH^0	
$\cancel{2C(\text{grafito})} + \cancel{3H_2(g)} + \cancel{\tfrac{1}{2}O_2(g)} \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$	−277.7 kJ/mol de rxn	(1)
$C_2H_4(g) \longrightarrow \cancel{2C(\text{grafito})} + \cancel{2H_2(g)}$	−52.3 kJ/mol de rxn	(−2)
$H_2O(\ell) \longrightarrow \cancel{H_2(g)} + \cancel{\tfrac{1}{2}O_2(g)}$	+285.8 kJ/mol de rxn	(−3)
rxn neta: $C_2H_4(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$	$\Delta H_{rxn}^0 = -44.2$ kJ/mol de rxn	

Puede verse que en esta reacción ΔH_f^0 está dado por

$$\Delta H_{rxn}^0 = \Delta H_{(1)}^0 + \Delta H_{(-2)}^0 + \Delta H_{(-3)}^0$$

o por

$$\Delta H_{rxn}^0 = \underbrace{\Delta H^0_{f\,C_2H_5OH(\ell)}}_{\text{producto}} - [\underbrace{\Delta H^0_{f\,C_2H_4(g)} + \Delta H^0_{f\,H_2O(\ell)}}_{\text{reactivos}}]$$

En términos generales, ésta es una forma muy útil de la ley de Hess.

$$\Delta H_{rxn}^0 = \Sigma n\,\Delta H^0_{f\,\text{productos}} - \Sigma n\,\Delta H^0_{f\,\text{reactivos}}$$

El cambio de entalpía estándar de una reacción es igual a la suma de las entalpías estándar de formación de los productos, cada una multiplicada por su coeficiente, *n*, en la *ecuación balanceada*, menos la suma correspondiente de las entalpías estándar de formación de los reactivos.

▶ La letra griega mayúscula sigma (Σ) se lee "suma de". El símbolo Σ *n* significa que el valor de ΔH_f^0 de cada producto y reactivo debe multiplicarse por su coeficiente, *n*, en la ecuación balanceada. Luego se suman los valores resultantes.

En efecto, en esta forma de la ley de Hess se supone que la reacción ocurre al convertir de los reactivos en sus elementos en estado estándar y luego convertir estos a productos (figura 15.4). En realidad, muy pocas reacciones ocurren por esta vía; sin embargo, el ΔH^0 de esta vía *hipotética* de *reactivos* $\longrightarrow$ *productos* sería igual al de cualquier otra vía (incluso aquella mediante la cual la reacción se efectúa en la realidad).

Elementos
$-\Sigma n\Delta H^0_{f\ \text{reactivos}}$
Reactivos
$\Sigma n\Delta H^0_{f\ \text{productos}}$
ΔH^0_{rxn}
Productos

Figura 15.4 Representación esquemática de la ley de Hess. La flecha roja representa la trayectoria *directa* de reactivos a productos; las flechas azules indican una trayectoria (hipotética) por la cual los reactivos se convierten en elementos, los cuales a su vez se convierten en productos (todos en sus estados estándar).

Ejemplo 15.9 Uso de los valores de ΔH^0_f: ley de Hess

Calcule ΔH^0_{rxn} de la reacción siguiente a 298 K.

$$SiH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow SiO_2(s) + 2H_2O(\ell)$$

Estrategia

Se aplica la ley de Hess en la forma $\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ \text{productos}} - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ \text{reactivos}}$, de modo que se emplean los valores de ΔH^0_f tabulados en el apéndice K.

Respuesta

Primero se hace una lista de los valores de ΔH^0_f que se encontraron en el apéndice K:

	$SiH_4(g)$	$O_2(g)$	$SiO_2(s)$	$H_2O(\ell)$
ΔH^0_f, kJ/mol:	34.3	0	−910.9	−285.8

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma n\ \Delta H^0_{f\ \text{productos}} - \Sigma n\ \Delta H^0_{f\ \text{reactivos}}$$

$$\Delta H^0_{rxn} = [\Delta H^0_{f\ SiO_2(s)} + 2\ \Delta H^0_{f\ H_2O(\ell)}] - [\Delta H^0_{f\ SiH_4(g)} + 2\ \Delta H^0_{f\ O_2(g)}]$$

$$\Delta H^0_{rxn} = \left[\frac{1\text{ mol de }SiO_2(s)}{\text{mol de rxn}} \times \frac{-910.9\text{ kJ}}{\text{mol de }SiO_2(s)} + \frac{2\text{ mol de }H_2O(\ell)}{\text{mol de rxn}} \times \frac{-285.8\text{ kJ}}{\text{mol de }H_2O(\ell)}\right]$$
$$- \left[\frac{1\text{ mol de }SiH_4(g)}{\text{mol de rxn}} \times \frac{+34.3\text{ kJ}}{\text{mol de }SiH_4(g)} + \frac{2\text{ mol de }O_2(g)}{\text{mol de rxn}} \times \frac{0\text{ kJ}}{\text{mol de }O_2(g)}\right]$$

$$\Delta H^0_{rxn} = -1516.8\text{ kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 38.

▶ $O_2(g)$ es un elemento en su estado estándar, de modo que su ΔH^0_f es cero.

Las unidades de cada término de las sumas del lado derecho de la solución del ejemplo 15.9 son:

$$\frac{\text{mol de sustancia}}{\text{mol de rxn}} \times \frac{\text{kJ}}{\text{mol de sustancia}} \quad \text{o} \quad \frac{\text{kJ}}{\text{mol de rxn}}$$

Por brevedad, en este tipo de cálculo se omiten las unidades de las etapas intermedias y sólo se asignan las unidades apropiadas a la respuesta; no olvide entender de dónde salen estas unidades.

Suponga que se mide ΔH^0_{rxn} a 298 K y conocemos todo, excepto uno de los valores de ΔH^0_f para los reactivos y productos. Entonces, podemos calcular el valor de ΔH^0_f desconocido.

Ejemplo 15.10 Uso de los valores de ΔH^0_f: ley de Hess

Mediante la siguiente información, determine el valor de ΔH^0_f de PbO(s, amarillo).

$$PbO(s,\text{ amarillo}) + CO(g) \longrightarrow Pb(s) + CO_2(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = -65.69\text{ kJ}$$

$$\Delta H^0_f = \text{ para } CO_2(g) = -393.5\text{ kJ/mol} \qquad \text{y} \qquad \Delta H^0_f \text{ para } CO(g) = -110.5\text{ kJ/mol}$$

▶ Sólo consulte el apéndice K después de haber resuelto el problema, para verificar la respuesta.

Estrategia

De nuevo, se utiliza la ley de Hess en la forma $\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ productos} - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ reactivos}$. El estado estándar del plomo es Pb(s), así que $\Delta H^0_{f\ Pb(s)} = 0$ kJ/mol; también se conocen los valores de ΔH^0_{rxn} y ΔH^0_f de todas las sustancias, salvo el del PbO(s, amarillo); por lo tanto, puede despejarse la incógnita.

Respuesta

Se hace una lista de los valores conocidos de ΔH^0_f:

	PbO(s, amarillo)	CO(g)	Pb(s)	CO_2(g)
ΔH^0_f, kJ/mol:	$\Delta H^0_{f\ PbO_2(s,\ amarillo)}$	−110.5	0	−393.5

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ productos} \qquad - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ reactivos}$$

$$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_{f\ Pb(s)} + \Delta H^0_{f\ CO_2(g)} - [\Delta H^0_{f\ PbO(s,\ amarillo)} + \Delta H^0_{f\ CO(g)}]$$

Al sustituir los valores establecidos en el problema, se obtiene

$$-65.69 = 0 \qquad + (-393.5) \quad - [\Delta H^0_{f\ PbO(s,\ amarillo)} + (-110.5)]$$

Despejando $\Delta H^0_{f\ PbO(s,\ amarillo)}$, se obtiene

$$\Delta H^0_{f\ PbO(s,\ amarillo)} = 65.69 - 393.5 + 110.5 = -217.3 \text{ kJ/mol de PbO}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 44.

Sugerencia para resolver problemas Recuerde los valores de ΔH^0_f de los elementos

En el ejemplo 15.10 no se dio el valor de ΔH^0_f del Pb(s). Sin consultar tablas, debe saber que ΔH^0_f de un *elemento* en su forma más estable es exactamente 0 kJ/mol; sin embargo, el elemento *debe* estar en su forma más estable. Así, ΔH^0_f del O_2(g) es cero, debido a que el oxígeno ordinario es gaseoso y diatómico. *No* debe suponer que ΔH^0_f del oxígeno monoatómico, O(g), debe ser cero, ni tampoco para el ozono, O_3(g). En forma semejante, ΔH^0_f es cero para el Cl_2(g) y $Br_2(\ell)$, pero no para Br_2(g); recuerde que el bromo es uno de los pocos elementos que es líquido a temperatura ambiente a 1 atm de presión.

15.9 Energía de enlace

▶ Para todo fin práctico, la energía de enlace es igual a la entalpía de enlace; los valores tabulados de la energía de enlace promedio son, en realidad, entalpías de enlace promedio. Se utiliza el término "*energía* de enlace" en lugar de "*entalpía* de enlace" porque así se acostumbra hacerlo.

▶ Estos cambios se estudiaron en términos de absorción o desprendimiento de calor; otra manera de romper enlaces es por medio de absorción de energía radiante (capítulo 4). La energía de enlace puede determinarse mediante la energía de los fotones que causa la disociación de enlace.

En las reacciones químicas se rompen y se forman enlaces químicos. Siempre se necesita energía para romper un enlace químico (consulte la sección 7.4); por lo común, esta energía se suministra en forma de calor.

La **energía de enlace (EE)** es la cantidad de energía que se necesita para romper *una mol* de enlaces en una sustancia covalente gaseosa para formar productos en estado gaseoso a temperatura y presión constantes.

Cuanto más grande es la energía de enlace, tanto más estable (fuerte) es el enlace y más difícil es romperlo; por lo tanto, la energía de enlace es una medida de la fuerza de los enlaces.

Considere la siguiente reacción.

$$H_2(g) \longrightarrow 2H(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = \Delta H_{H—H} = +\ 436 \text{ kJ/mol de enlaces H—H}$$

La energía de enlace hidrógeno-hidrógeno es de 436 kJ/mol de enlaces, en otras palabras, deben absorberse 436 kJ de energía por cada mol de enlaces H—H que se rompen. Esta reacción endotérmica (ΔH^0_{rxn} es positiva) puede escribirse

$$H_2(g) + 436 \text{ kJ} \longrightarrow 2H(g)$$

Tabla 15.2 Algunas energías de enlace sencillo promedio (kJ/mol de enlaces)

H	C	N	O	F	Si	P	S	Cl	Br	I	
436	413	391	463	565	318	322	347	432	366	299	**H**
	346	305	358	485			272	339	285	213	**C**
		163	201	283				192			**N**
			146	190	452	335		218	201	201	**O**
				155	565	490	284	253	249	278	**F**
					222		293	381	310	234	**Si**
						201		326		184	**P**
							226	255			**S**
								242	216	208	**Cl**
									193	175	**Br**
										151	**I**

Tabla 15.3 Comparación de algunas energías de enlaces sencillos y múltiples promedio (kJ/mol de enlaces)

Enlaces simples		Enlaces dobles		Enlaces triples	
C — C	346	C = C	602	C ≡ C	835
N — N	163	N = N	418	N ≡ N	945
O — O	146	O = O	498		
C — N	305	C = N	615	C ≡ N	887
C — O	358	C = O	732*	C ≡ O	1072

*Excepto en el CO_2, donde es de 799 kJ/mol.

En las tablas 15.2 y 15.3 aparecen algunas energías de enlace promedio. En la tabla 15.3 puede verse que en toda combinación de elementos un enlace triple es más fuerte que un enlace doble, el cual a su vez es más fuerte que un enlace sencillo; la energía de enlace de los enlaces doble y triple *no* es simplemente el doble o el triple de la correspondiente al enlace sencillo, porque un enlace sencillo es un enlace σ, en tanto que los enlaces doble y triple comprenden la combinación de enlaces σ y π. La energía de enlace mide la efectividad de la superposición de orbitales, y no debemos esperar que la fuerza de un enlace π sea igual a la de un enlace σ entre los mismos dos átomos, ya que los enlaces π tienen una superposición orbital más pobre que los enlaces σ.

Debe recordarse que cada valor que aparece en la tabla es la energía de enlace promedio de una diversidad de compuestos. *La energía de enlace promedio C — H* es de 413 kJ/mol de enlaces. La energía de enlace promedio C — H difiere un poco de un compuesto a otro, como en CH_4, CH_3Cl, CH_3NO_2, y así sucesivamente. Sin embargo, son lo suficientemente constantes como para poder utilizarse en la estimación de datos termodinámicos de los que no se dispone con facilidad por otros medios. Los valores de ΔH^0_{rxn} que se estiman de esta manera no son tan confiables como los que se obtienen a partir de valores ΔH^0_f de las sustancias que intervienen en la reacción.

Un caso especial de la ley de Hess comprende el empleo de las energías de enlace para *estimar* el calor de reacción. Considere los diagramas de entalpía de la figura 15.5. En términos generales, ΔH^0_{rxn} se relaciona con la energía de enlace de reactivos y productos de *reacciones en fase gaseosa* mediante la siguiente versión de la ley de Hess.

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, EE_{reactivos} - \Sigma\, EE_{productos} \qquad \text{sólo de reacciones en fase gaseosa}$$

El cambio de entalpía neto de una reacción es la cantidad de energía que se necesita para romper todos los enlaces de las moléculas de los reactivos *menos* la cantidad de energía que se

NALICE

Recuerde que esta ecuación involucra la energía de enlace de los *reactivos* menos la energía de enlace de los *productos*. Esto es lo opuesto a la ley de Hess, la cual implica la suma de los productos menos la suma de los reactivos.

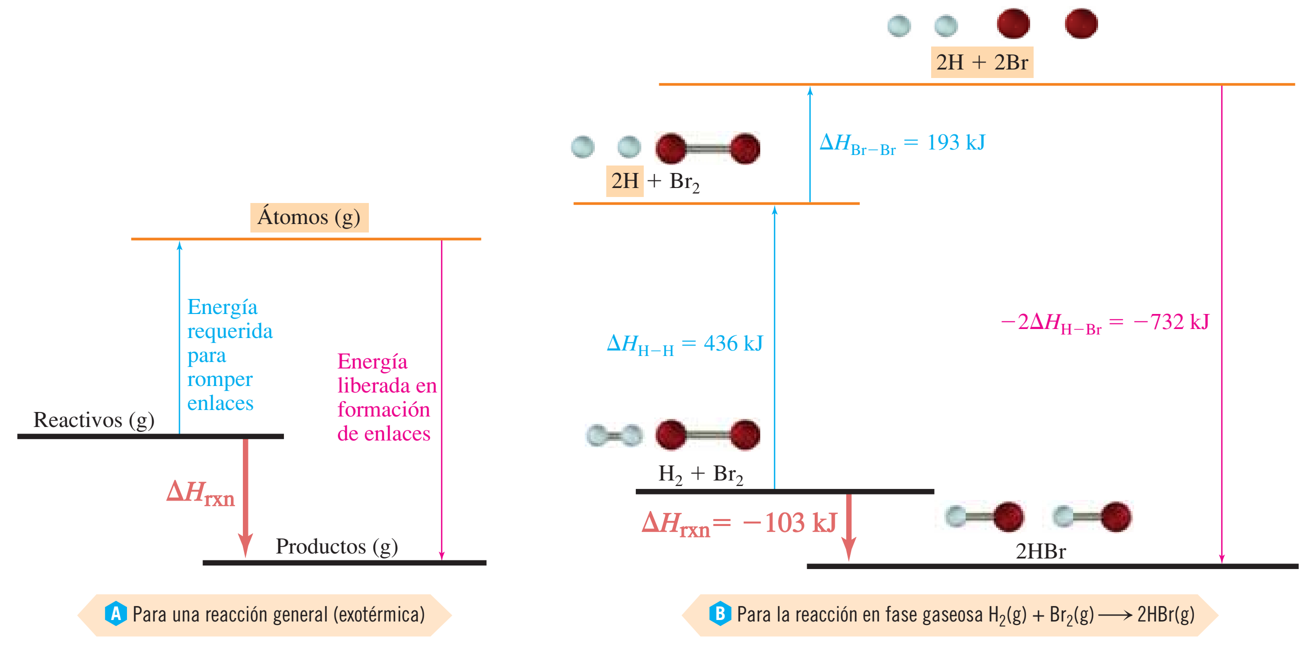


Figura 15.5 Representación esquemática de la relación entre energía de enlace y ΔH^0_{rxn} para reacciones en fase gaseosa. Como es común para dichos diagramas, el valor que se muestra para cada cambio hace referencia al número de moles de las sustancias o enlaces que se indican en el diagrama.

▶ Muy pocas reacciones reales ocurren por el rompimiento y formación de *todos* los enlaces. Sin embargo, debido a que la energía de enlace es una función de estado, se puede asumir *cualquier* vía entre los reactivos y los productos y obtener el mismo resultado.

requiere para romper todos los enlaces de las moléculas de los productos. Enunciado de otra manera, la cantidad de energía liberada cuando se forma un enlace es igual a la cantidad de energía que se absorbe cuando se rompe el mismo enlace. El calor de una reacción en fase gaseosa puede describirse como la cantidad de energía que se libera en la formación de todos los enlaces de los productos menos la cantidad de energía que se libera en la formación de todos los enlaces promedio de los reactivos (véase la figura 15.5). Este calor de reacción puede estimarse mediante las energías de enlace promedio de las tablas 15.2 y 15.3.

La definición de energía de enlace se limita sólo al proceso de ruptura de enlaces y no incluye condición alguna en cuanto a cambios de estado; por lo tanto, ésta sólo es válida para sustancias en estado gaseoso. En consecuencia, los cálculos de esta sección *sólo* se aplican cuando todas las sustancias que reaccionan son gases. Si intervinieran sólidos o líquidos, entonces sería necesaria información adicional de los calores de fusión y vaporización para tomar en cuenta los cambios de fase.

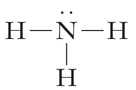
Ejemplo 15.11 Energías de enlace

Utilice las energías de enlace de la tabla 15.2 para estimar el calor de reacción de la siguiente reacción a 298 K.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$$

Estrategia

Cada molécula de NH_3 tiene tres enlaces N—H, de modo que dos moles de NH_3 tienen seis moles de enlaces N—H. Tres moles de H_2 tienen un total de tres moles de enlaces H—H y una mol de N_2 tiene una mol de enlaces N≡N; con esta información puede estimarse el calor de reacción.



▶ Para cada término de la suma, las unidades son

$$\frac{\text{mol de enlaces}}{\text{mol de rxn}} \times \frac{\text{kJ}}{\text{mol de enlaces}}$$

Respuesta

Usando la forma de la ley de Hess de la energía de enlace

$$\Delta H^0_{rxn} = [\Delta H_{N\equiv N} + 3\,\Delta H_{H-H}] - [6\,\Delta H_{N-H}]$$

$$= 945 + 3(436) - 6(391) = -93 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 48.

Ejemplo 15.12 Energía de enlace

Mediante las energías de enlace de la tabla 15.2, estime el calor de reacción de la siguiente reacción a 298 K.

$$C_3H_8(g) + Cl_2(g) \longrightarrow C_3H_7Cl(g) + HCl(g)$$

```
   H   H   H                      H   H   H
   |   |   |                      |   |   |
H—C—C—C—H + Cl—Cl ⟶ H—C—C—C—Cl + H—Cl
   |   |   |                      |   |   |
   H   H   H                      H   H   H
```

Estrategia

Dos moles de enlaces C — C y siete moles de enlaces C — H se conservan iguales antes y después de la reacción; por lo tanto, no es necesario incluirlos en el cálculo de la energía de enlace. Los únicos enlaces de los reactivos que se rompen son una mol de enlaces C — H y una mol de enlaces Cl — Cl. Por el lado de los productos, los únicos enlaces nuevos que se forman son una mol de enlaces C — Cl y una mol de enlaces H — Cl, y sólo es necesario tomar en cuenta los enlaces que son distintos en ambos miembros de la ecuación. Como se hizo antes, se suman y se restan las energías de enlace apropiadas, usando los valores de la tabla 15.2.

Respuesta

$$\Delta H^0_{rxn} = [\Delta H_{C—H} + \Delta H_{Cl—Cl}] - [\Delta H_{C—Cl} + \Delta H_{H—Cl}]$$

$$= [413 + 242] - [339 + 432] = -116 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 50 y 52.

A NALICE

Debe llegarse al mismo valor de ΔH^0_{rxn} si se utiliza la forma de energía de enlace completa de la ley de Hess y se supone que se rompen *todos* los enlaces de los reactivos y que se forman *todos* los enlaces de los productos. En este cálculo, debe cancelarse la energía de enlace de los enlaces que no cambian. ¿Por qué? Trate de probarlo.

15.10 Cambios de energía interna, ΔE

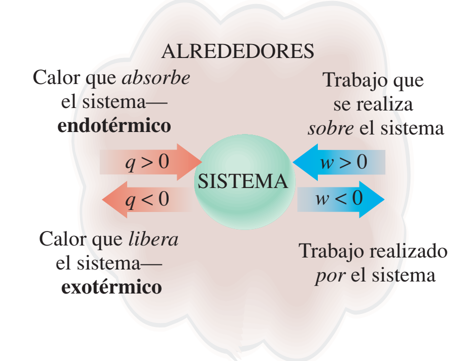
La **energía interna**, E, de una cantidad específica de sustancia representa toda la energía que hay dentro de la sustancia. Incluye formas como la energía cinética de las moléculas, las energías de atracción y repulsión entre partículas subatómicas, átomos, iones o moléculas; y otras formas de energía. La energía interna de un conjunto de moléculas es una función de estado. La diferencia entre la energía interna de los productos y la energía interna de los reactivos de una reacción química o cambio físico, ΔE, está dada por la ecuación

▶ La energía interna es una función de estado, así que tiene que representarse con mayúscula.

$$\Delta E = E_{final} - E_{inicial} = E_{productos} - E_{reactivos} = q + w$$

Los términos q y w representan calor y trabajo, respectivamente. Éstas son las dos maneras en las cuales la energía puede fluir hacia o desde un sistema; el **trabajo** comprende un cambio de energía en el cual un cuerpo se desplaza una distancia, d, contra una fuerza, f; esto es, $w = fd$.

ΔE = (cantidad de calor que absorbe el sistema) + (cantidad de trabajo que realiza el sistema)



Convenciones de signos de q y w.

A En una bolsa flexible se coloca un poco de hielo seco (CO_2 sólido) pulverizado y luego se cierra.

© Charles D. Winters

B Conforme el hielo seco absorbe calor de los alrededores, parte del CO_2 sólido sublima para formar CO_2 gaseoso. El gran volumen del gas causa la expansión de la bolsa. El gas expandido realiza el trabajo de elevar el libro que se colocó sobre la bolsa. La expansión realiza el trabajo aun sin la presencia del libro, debido a que la bolsa causa el empuje contra la atmosfera circundante. El calor que se absorbe en este proceso a presión constante, q_p, es igual a ΔH del proceso.

Figura 15.6 Sistema que absorbe calor y realiza trabajo.

Las siguientes convenciones se aplican a los signos de q y w.

q es positivo:	el sistema *absorbe* calor de los alrededores (endotérmico).
q es negativo:	el sistema *libera* calor hacia los alrededores (exotérmico).
w es positivo:	los alrededores realizan trabajo *sobre* el sistema.
w es negativo:	el trabajo es realizado *por* el sistema sobre los alrededores.

Siempre que se añada o se remueva una cantidad dada de energía de un sistema, ya sea como calor o como trabajo, la energía del sistema cambia en esa misma magnitud. Así, la ecuación $\Delta E = q + w$ es otra manera de expresar la primera ley de la termodinámica (consulte la sección 15.1).

El único tipo de trabajo que participa en casi todos los cambios químicos y físicos es el trabajo presión-volumen. Por análisis dimensional puede advertirse que el producto de la presión por el volumen es trabajo. La presión es la fuerza que se ejerce por unidad de área, donde área es distancia al cuadrado, d^2; volumen es distancia al cubo, d^3; por lo tanto, el producto de presión y volumen es fuerza por distancia, lo cual es trabajo. En la figura 15.6 se muestra un ejemplo de un cambio físico (un cambio de fase) en el cual el sistema se expande y, por lo tanto, realiza trabajo conforme absorbe calor. Aún si el libro no estuviera presente, el sistema en expansión empujando contra la atmosfera habría realizado trabajo por la expansión.

$$\underset{P}{\frac{F}{d^2}} \times \underset{V}{d^3} = Fd = w$$

Cuando se libera energía de un sistema donde hay reacción, ΔE es negativo; la energía puede escribirse como producto en la ecuación de la reacción. Cuando un sistema absorbe energía de los alrededores, ΔE es positivo; la energía puede escribirse como reactivo en la ecuación.

Por ejemplo, en la combustión completa de CH_4 a volumen constante a 25 °C se *libera* energía.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) + 887\ kJ$$

indica liberación de energía

El *cambio de energía* que acompaña a esta reacción puede escribirse como

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \qquad \Delta E = -887\ kJ/mol\ de\ rxn$$

Como se vio en la sección 15.2, el signo negativo indica una *disminución* de la energía del sistema, o bien una *liberación* de energía por el mismo.

Si se invierte esta reacción, hay *absorción* de energía, lo cual puede escribirse como

$$CO_2(g) + 2H_2O(\ell) + 887\ kJ \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g)$$

o

indica absorción de energía

$$CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow CH_4(g) + 2O_2(g) \qquad \Delta E = +887\ kJ/mol\ de\ rxn$$

Para que pudiera efectuarse la última reacción, el sistema tendría que absorber de sus alrededores 887 kJ de energía por mol de reacción.

Cuando se produce un gas en contra de una presión externa constante, como en un recipiente abierto a presión atmosférica, el gas realiza trabajo conforme se expande contra la presión de la atmosfera. Si no se absorbe calor durante la expansión, el resultado es una disminución de la energía interna del sistema. Por otra parte, cuando un gas se consume en un proceso, la atmosfera realiza trabajo sobre el sistema de reacción.

► A 25 °C, el cambio de energía interna de la combustión de metano es de −887 kJ/mol de CH_4. El cambio del contenido de calor es de −890 kJ/mol de CH_4 (consulte la sección 15.1). La pequeña diferencia se debe al trabajo que la atmosfera realiza sobre el sistema, ya que ésta lo está comprimiendo.

Se ilustrará el último caso. Considere la reacción completa de una proporción molar 2:1 de H_2 y O_2 para formar vapor de agua a cierta temperatura constante arriba de 100 °C y una atmosfera de presión (figura 15.7).

$$2H_2(g) + O_2 \longrightarrow 2H_2O(g) + calor$$

Suponga que el baño de temperatura constante que rodea al recipiente de reacción absorbe por completo todo el calor que se libera, de modo que la temperatura de los gases no cambia. El volumen del sistema disminuye un tercio (3 mol de reactivos gaseosos → 2 mol de productos gaseosos). Los alrededores ejercen una presión constante de una atmosfera y realizan trabajo sobre el sistema comprimiéndolo; la energía interna del sistema aumenta una cantidad igual a la del trabajo que se realiza sobre él.

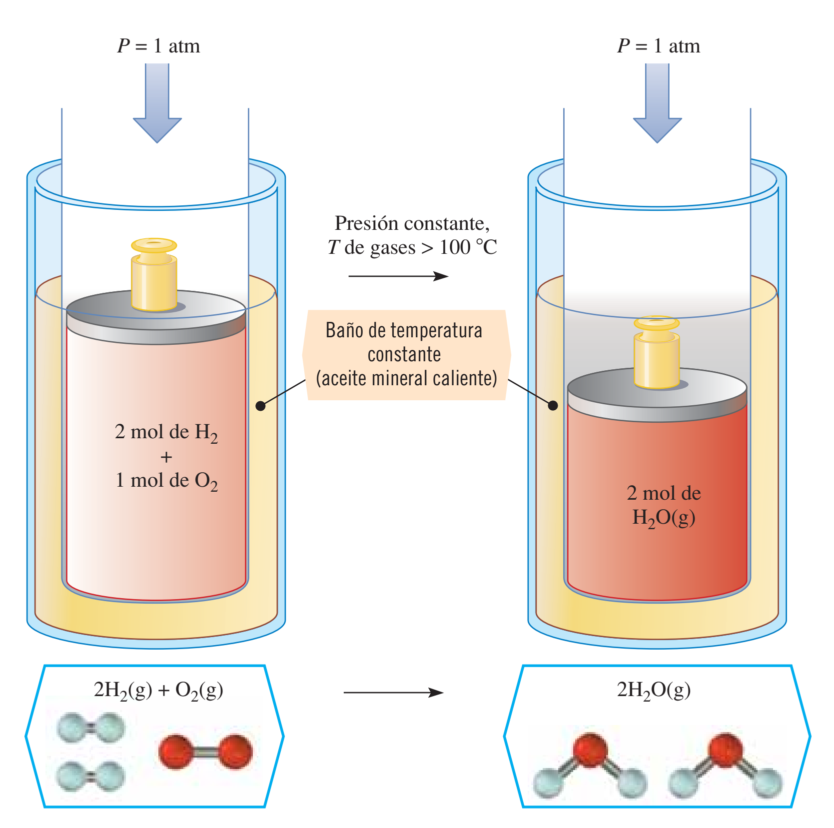


Figura 15.7 Ilustración de la disminución de un tercio del volumen que acompaña a la reacción de H_2 con O_2 a temperatura constante. La temperatura es superior a 100 °C.

El trabajo realizado sobre o por un sistema depende de la presión *externa* y del volumen. Cuando la presión externa es constante durante un cambio, la cantidad de trabajo realizado es igual a esta presión multiplicada por el cambio de volumen. El trabajo realizado *sobre* un sistema es igual a $-P\,\Delta V$ o $-P(V_2 - V_1)$.

▶ V_2 es el volumen final y V_1, el volumen inicial.

Compresión (el volumen disminuye)	Expansión (el volumen aumenta)
Los alrededores realizan trabajo *sobre* el sistema; por lo tanto, el signo de w es positivo V_2 es menor que V_1, de modo que $\Delta V = (V_2 - V_1)$ es negativo $w = -P\,\Delta V$ es positivo $(-) \times (+) \times (-) = +$ Puede deberse a la *disminución* de la cantidad de moles de gas (Δn negativo)	El sistema realiza trabajo *sobre* los alrededores; por lo tanto, el signo de w es negativo V_2 es mayor que V_1, de modo que $\Delta V = (V_2 - V_1)$ es positivo $w = -P\,\Delta V$ es positivo $(-) \times (+) \times (+) = -$ Puede deberse al *aumento* de la cantidad de moles de gas (Δn positivo)

Se sustituye w por $-P\,\Delta V$ en la ecuación $\Delta E = q + w$ para obtener

$$\Delta E = q - P\,\Delta V$$

En reacciones a volumen constante, no se realiza trabajo $P\,\Delta V$. El volumen no cambia; por lo tanto, "nada se mueve a lo largo de una distancia" y $d = 0$ y $fd = 0$. El cambio de energía interna del sistema es exactamente la cantidad de calor que se absorbe o se desprende a volumen constante, q_v.

▶ No cometa el error de establecer el trabajo igual a $V\,\Delta P$.

▶ Un subíndice v indica un proceso a volumen constante; un subíndice p indica un proceso a presión constante.

$$\Delta E = q_v$$

En la figura 15.8 se muestra el mismo proceso de cambio de fase de la figura 15.6, sólo que a volumen constante, de modo que no se realiza trabajo.

Los sólidos y líquidos no se expanden o se contraen de manera significativa cuando cambia la presión ($\Delta V \approx 0$). En reacciones en las que se producen y se consumen cantidades iguales de moles de *gases* a temperatura y presión constantes, en esencia, no se realiza trabajo. Según la

© Charles D. Winters

Figura 15.8 Sistema que absorbe calor a volumen constante. Dentro de un matraz rígido se coloca un poco de hielo seco, CO_2(s), y luego se tapa. Conforme el hielo seco absorbe calor de los alrededores, parte del CO_2(s) sublima para formar CO_2(g); en contraste con el caso de la figura 15.6, este sistema no se expande ($\Delta V = 0$) y, por ello, no realiza trabajo y aumenta la presión del gas en el matraz. En consecuencia, el calor que se absorbe a volumen constante, q_v, es igual a ΔE en este proceso.

ecuación del gas ideal, $P\,\Delta V = (\Delta n)RT$ y $\Delta n = 0$, donde Δn es igual a las moles de productos gaseosos menos las moles de reactivos gaseosos; por lo tanto, el término de trabajo w sólo tiene un valor significativo a presión constante cuando hay diferencia entre las moles de productos y reactivos gaseosos; por consiguiente, cambia el volumen del sistema.

Ejemplo 15.13 Predicción del signo de trabajo

Prediga el signo de w y diga si se realiza trabajo sobre o por el sistema en las reacciones químicas siguientes que se llevan a cabo a temperatura y presión constantes. Considere que la mezcla de reacción es el sistema.

a) El nitrato de amonio, que por lo común se emplea como fertilizante, se descompone de manera explosiva.

$$2NH_4NO_3(s) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O(g) + O_2(g)$$

A esta reacción se debió la explosión que en 1947 destruyó casi en su totalidad el aeropuerto de la Ciudad de Texas, en Texas, donde murieron 576 personas.

b) El hidrógeno y el cloro se combinan para formar cloruro de hidrógeno gaseoso.

$$H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$$

c) El dióxido de azufre se oxida a trióxido de azufre, una etapa de la fabricación de ácido sulfúrico.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$$

Estrategia

► Δn se refiere a la ecuación balanceada.

En un proceso a presión constante, $w = -P\,\Delta V = -(\Delta n)RT$. En cada reacción se evalúa Δn, el cambio de la cantidad de moles de sustancias *gaseosas* en la reacción.

$$\Delta n = (\text{núm. de moles de productos gaseosos}) - (\text{núm. de moles de reactivos gaseosos})$$

Como R y T (en la escala Kelvin) son magnitudes positivas, el signo de w es contrario al de Δn; esto indica si se realiza trabajo sobre ($w = +$) o *por* ($w = -$) el sistema.

© AFP/Getty Images

La descomposición del NH_4NO_3 genera una gran cantidad de gas, el cual se expande con rapidez a medida que ocurre la reacción sumamente rápida. Esta reacción explosiva fue la causa principal de la destrucción del Edificio Federal de la Ciudad de Oklahoma en 1995.

Respuesta

► Aquí no hay reactivos gaseosos.

a) $\Delta n = [2 \text{ mol de } N_2(g) + 4 \text{ mol de } H_2O(g) + 1 \text{ mol de } O_2(g)] - 0 \text{ mol}$

$= 7 \text{ mol} - 0 \text{ mol} = +7 \text{ mol}$

Δn es positivo, de modo que w es negativo, lo cual indica que el trabajo es realizado *por* el sistema. La gran cantidad de gas que se forma en la reacción ejerce presión contra los alrededores (como sucedió con el efecto devastador en el desastre de la Ciudad de Texas).

b) $\Delta n = [2 \text{ mol de } HCl(g)] - [1 \text{ mol de } H_2(g) + 1 \text{ mol de } Cl_2(g)]$

$= 2 \text{ mol} - 2 \text{ mol} = 0 \text{ mol}$

Por lo tanto, $w = 0$ y no se realiza trabajo conforme procede la reacción. En la ecuación balanceada puede advertirse que por cada dos moles (totales) de gas que reaccionan, se forman dos moles de gas, de modo que el volumen ni se expande ni se contrae mientras tiene lugar la reacción.

c) $\Delta n = [2 \text{ mol de } SO_3(g)] - [2 \text{ mol de } SO_2(g) + 1 \text{ mol } O_2(g)]$

$= 2 \text{ mol} - 3 \text{ mol} = -1 \text{ mol}$

Δn es negativo, de modo que w es positivo, lo que indica que se realiza trabajo *sobre* el sistema a medida que se efectúa la reacción. Los alrededores ejercen presión sobre el volumen de gas que disminuye.

Ahora debe resolver los ejercicios 77 y 78.

NALICE

Cuando el número de moles del gas *aumenta*, el sistema realiza el trabajo, por lo que *w* es *negativo*. Cuando el número de moles del gas *disminuye*, el trabajo se realiza sobre el sistema, y *w* es *positivo*.

Una **bomba calorimétrica** es un dispositivo en el cual se mide la cantidad de calor que es liberado o absorbido por una reacción que ocurre a volumen constante (figura 15.9). Un recipiente de acero resistente (la bomba) se sumerge en un volumen grande de agua; conforme se produce o se absorbe calor por la reacción que tiene lugar dentro del recipiente de acero, el calor se transfiere de o hacia este gran volumen de agua; por lo tanto, los cambios de temperatura son muy pequeños. Con fines prácticos, los cambios de energía asociados con las reacciones se miden a volumen y temperatura constantes. No se realiza trabajo cuando una reacción se lleva a cabo en una bomba calorimétrica aunque intervengan gases, pues $\Delta V = 0$; por lo tanto,

$$\Delta E = q_v \qquad \text{(volumen constante)}$$

▶ El "contenido calórico" de un alimento puede determinarse quemándolo en exceso de oxígeno dentro de una bomba calorimétrica y midiendo el calor que se desprende. 1 "caloría nutricional" = 1 kcal = 4.184 kJ.

Ejemplo 15.14 Bomba calorimétrica

Una muestra de 1.000 gramo de etanol, C_2H_5OH, se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es de 2.71 kJ/ °C. La temperatura de 3000 g de agua subió de 24.284 °C a 26.225 °C. Determine ΔE de la reacción en joules por gramo de etanol y en kilojoules por mol de etanol. El calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C, y la reacción de combustión es

$$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + 3H_2O(\ell)$$

Estrategia

La cantidad de calor que libera el sistema (dentro del compartimento sellado) causa un incremento de la temperatura del calorímetro y del agua que lo rodea. La cantidad de calor que absorbe el agua puede calcularse mediante el calor específico de ésta. En forma semejante, se utiliza la capacidad calorífica del calorímetro para obtener la cantidad de calor que absorbe el aparato. La suma de estas dos cantidades de calor es la cantidad total de calor que se desprende por la combustión de 1.000 g de etanol. Entonces, debe escalarse el resultado que corresponde a una mol de etanol.

Respuesta

El incremento de temperatura es

$$\underline{?}\ °C = 26.225\ °C - 24.284\ °C = 1.941\ °C \text{ de aumento}$$

La cantidad de calor a la que se debe este incremento de temperatura de 3000 gramos de agua es

$$\text{calor para calentar el agua} = 1.941°C \times \frac{4.184\ J}{g \cdot °C} \times 3000\ g = 2.436 \times 10^4\ J = 24.36\ kJ$$

La cantidad de calor a la que se debe el calentamiento del calorímetro es

$$\text{calor para calentar el calorímetro} = 1.941°C \times \frac{2.71\ kJ}{°C} = 5.26\ kJ$$

La cantidad total de calor que absorben el calorímetro y el agua es

$$\text{cantidad total de calor} = 24.36\ kJ + 5.26\ kJ = 29.62\ kJ$$

En la combustión de un gramo de C_2H_5OH se liberan 29.62 kJ de energía en forma de calor; esto es

$$\Delta E = q_v = -29.62\ kJ/g \text{ de etanol}$$

▶ Para determinar la capacidad calorífica de un calorímetro suele utilizarse ácido benzoico, C_6H_5COOH, que es un sólido que puede comprimirse en forma de perlas pequeñas; su calor de combustión se conoce con exactitud: 3227 kJ/mol de ácido benzoico, o 26.46 kJ/g de ácido benzoico. Otra manera de medir la capacidad calorífica de un calorímetro es agregar una cantidad conocida de calor por medios eléctricos.

© Charles D. Winters.

Bomba de calorímetro desarmada

El signo negativo indica que el sistema libera energía hacia los alrededores; ahora puede evaluarse ΔE en kJ/mol de etanol por conversión de gramos de C_2H_5OH en moles.

$$\frac{\underline{?}\ \text{kJ}}{\text{mol de etanol}} = \frac{-29.62\ \text{kJ}}{\text{g}} \times \frac{46.07\ \text{g de } C_2H_5OH}{1\ \text{mol de } C_2H_2OH} = -1365\ \text{kJ/mol de etanol}$$

$$\Delta E = -1365\ \text{kJ/mol de etanol}$$

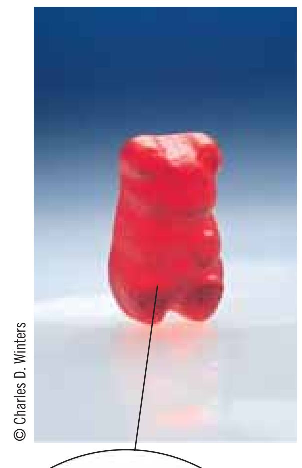
Este cálculo muestra que para la combustión del etanol a temperatura y volumen constantes, el cambio en la energía interna es -1365 kJ/mol de etanol.

Ahora debe resolver los ejercicios 66 y 67.

En la ecuación química balanceada interviene una mol de etanol, por lo que puede escribirse el factor unitario $\frac{1\ \text{mol de etanol}}{1\ \text{mol de rxn}}$. Así, el resultado del ejemplo 15.14 se expresa como

$$\Delta E = \frac{-1365\ \text{kJ}}{\text{mol de etanol}} \times \frac{1\ \text{mol de etanol}}{1\ \text{mol de rxn}} = -1365\ \text{kJ/mol de rxn}$$

A Este caramelo pequeño es en su mayor parte sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$, un azúcar.



B Cuando el caramelo se calienta junto con clorato de potasio, $KClO_3$ (un buen agente oxidante), ocurre una reacción en la que es muy favorable la formación de productos (reacción directa).

$$C_{12}H_{22}O_{11}(s) + 12O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 11H_2O(g)$$

Si esa cantidad de sacarosa se metaboliza completamente en el cuerpo humano a dióxido de carbono y vapor de agua, se libera la misma cantidad de energía, aunque de manera más lenta.

Oxidación de azúcar.

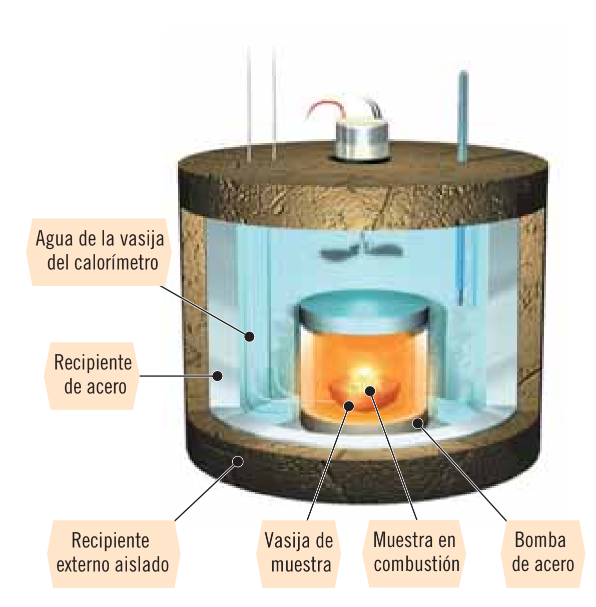


Figura 15.9 En una bomba calorimétrica se mide q_v, la cantidad de calor que se desprende o se absorbe en una reacción que ocurre a *volumen* constante. La cantidad de energía que se introduce a través de los alambres de ignición se mide y se toma en cuenta.

15.11 Relación entre ΔH y ΔE

La definición fundamental de entalpía, H, es

$$H = E + PV$$

En un proceso a temperatura y presión constantes,

$$\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

De la sección 15.10, se sabe que $\Delta E = q + w$, así que

$$\Delta H = q + w + P\,\Delta V \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

A presión constante, $w = -P\,\Delta V$, de modo que

$$\Delta H = q + (-P\,\Delta V) + P\,\Delta V$$

$$\Delta H = q_p \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

La diferencia entre ΔE y ΔH es la cantidad de trabajo de expansión (trabajo $P\,\Delta V$) que el sistema puede realizar. A menos que haya un cambio en las moles de gas presente, esta diferencia es sumamente pequeña y comúnmente se ignora. En un gas ideal, $PV = nRT$. A temperatura y presión constantes, $P\,\Delta V = (\Delta n)RT$, un término de trabajo. Sustituyendo, se obtiene

$$\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT \qquad \text{o} \qquad \Delta E = \Delta H - (\Delta n)RT \qquad (T \text{ y } P \text{ constantes})$$

Como de costumbre, Δn se refiere a las moles de *productos gaseosos* menos las moles de *reactivos gaseosos* en la *ecuación química balanceada*.

Sugerencia para resolver problemas Dos ecuaciones relacionan a ΔH y ΔE: ¿Cuál debe usarse?

La relación $\Delta H = \Delta E + P\,\Delta V$ es válida para *todo* proceso que tenga lugar a temperatura y presión constantes. Resulta muy útil en cambios físicos que comprenden cambios de volumen, como expansión o compresión de un gas.

Cuando ocurre una reacción química en la que cambia la cantidad de moles de gas, es más conveniente emplear la relación en la forma $\Delta H = \Delta E + (\Delta n)RT$. Siempre debe recordarse que Δn se refiere al cambio de la cantidad de moles de gas *en la ecuación química balanceada*.

En el ejemplo 15.14 se encontró que el cambio de energía interna, ΔE, en la combustión de etanol es de -1365 kJ/mol de etanol a 298 K. En la combustión de una mol de etanol a 298 K y presión constante se desprenden 1367 kJ de calor. Por lo tanto (consulte la sección 15.5),

$$\Delta H = -1367 \frac{\text{kJ}}{\text{mol de etanol}}$$

La diferencia entre ΔH y ΔE se debe al término de trabajo $-P\,\Delta V$ o $-(\Delta n)RT$. En esta ecuación balanceada hay menos moles de productos gaseosos que de reactivos gaseosos: $\Delta n = 2 - 3 = -1$.

$$C_2H_5OH(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)\ 3H_2O(\ell)$$

Por lo tanto, la atmosfera realiza trabajo sobre el sistema (lo comprime); ahora se calculará el trabajo realizado sobre el sistema por mol de reacción.

El signo positivo para w es coherente con el hecho de que se realiza trabajo sobre el sistema; en la ecuación balanceada interviene una mol de etanol; por lo tanto, ésta es la cantidad de trabajo realizado cuando una mol de etanol experimenta combustión.

$$w = -P\,\Delta V = -(\Delta n)RT$$

$$= -(-1\text{ mol})\left(\frac{8.314\text{ J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(298\text{ K}) = +2.48 \times 10^3\text{ J}$$

$$w = +2.48\text{ kJ} \qquad \text{o} \qquad (\Delta n)RT = -2.48\text{ kJ}$$

Ahora puede calcularse ΔE de la reacción a partir de los valores de ΔH y $(\Delta n)RT$.

$$\Delta E = \Delta H - (\Delta n)RT = [-1367 - (-2.48)] = -1365\text{ kJ/mol de rxn}$$

Este valor concuerda con el resultado que se obtuvo en el ejemplo 15.14. La magnitud del término de trabajo (+2.48kJ) es muy pequeña comparada con el valor de ΔH (-1367 kJ/mol de rxn). Esto es cierto en muchas reacciones. Desde luego, si $\Delta n = 0$, entonces $\Delta H = \Delta E$, y la misma cantidad de calor se absorbe o se desprende en la reacción si ésta se efectúa a presión constante o a volumen constante.

Espontaneidad de los cambios físicos y químicos

Otro aspecto fundamental de la termodinámica es predecir *si* un proceso en particular tiene lugar en condiciones especificadas para dar productos de manera predominante. Este aspecto puede resumirse en una pregunta. ¿Cuáles serán más estables en las condiciones dadas, los reactivos o los productos? Se dice que un cambio para el que el conjunto de productos es termodinámicamente *más estable* **favorece la formación de productos**, o es **espontáneo**, en esas condiciones. Se dice que un cambio para el que el conjunto de productos es termodinámicamente *menos estable* que el conjunto de reactivos en las condiciones dadas **favorece la formación de reactivos**, o es **no espontáneo**, bajo estas condiciones. Algunos cambios son espontáneos en todas las condiciones; otros son no espontáneos en todas las condiciones. Sin embargo, la gran mayoría de los cambios son espontáneos en algunas condiciones, pero no en otras. La termodinámica se utiliza para predecir las condiciones en las cuales las reacciones espontáneas pueden ocurrir para obtener productos de manera predominante.

El concepto de espontaneidad tiene una interpretación muy específica en termodinámica. Una reacción química o un cambio físico espontáneo es aquel que sucede sin que haya una influencia externa que lo impulse. Algunos ejemplos son la pérdida de calor de un metal caliente hacia sus alrededores más fríos, la oxidación de un trozo de hierro, la expansión de un gas a un volumen mayor o la fusión de hielo a temperatura ambiente. Estos cambios tienen la tendencia a ocurrir sin que los impulse una influencia externa; puede considerarse un proceso espontáneo como aquel en el que la reacción directa (formación de productos) es más favorable que la reacción inversa (formación de reactivos) *en las condiciones especificadas*. Lo inverso de los cambios espontáneos que se acaban de mencionar es no espontáneo en las mismas condiciones, esto es, que no ocurren de manera natural. Sin embargo, puede hacerse que ocurran algunos cambios *no espontáneos*. Por ejemplo, la aplicación de corriente eléctrica a un bloque de metal puede hacer que éste adquiera mayor temperatura que sus alrededores. Un gas puede comprimirse a

Una pieza de metal caliente (a) se coloca en agua fría. El calor se transfiere espontáneamente del metal al agua (b), hasta que la temperatura en ambos sea la misma (condición de *equilibrio térmico*).

Figura 15.10 La difusión de dos gases, uno en otro, es espontánea. *a*) Muestra de gas en la cual todas las moléculas de un gas ocupan un bulbo y todas las moléculas de otro gas ocupan el otro bulbo. *b*) Muestra de gas que contiene un número igual de cada tipo de molécula como en *a*), pero con los dos tipos de moléculas mezcladas al azar en los dos bulbos. La muestra *b*) tiene la mayor dispersión tanto de materia como de energía y, por lo tanto, es la más probable.

un volumen menor ejerciendo presión sobre él con un pistón; sin embargo, para hacer que un proceso ocurra en su dirección *no espontánea*, debe someterse a una influencia externa al sistema; esto es, debe realizarse trabajo sobre el sistema.

Aunque una reacción espontánea *pudiera* ocurrir con rapidez, la espontaneidad termodinámica no tiene relación con la velocidad. El hecho de que un proceso sea espontáneo no significa que tenga lugar con una rapidez observable, ya que este proceso puede ocurrir con rapidez, a velocidad moderada o con lentitud. La rapidez a la que ocurre una reacción espontánea es tema de la cinética química (capítulo 16). Ahora se estudiarán los factores que influyen sobre la espontaneidad de un cambio químico o físico.

15.12 Los dos aspectos de la espontaneidad

Muchas de las reacciones que favorecen la reacción directa (formación de productos) son exotérmicas. Por ejemplo, todas las reacciones de combustión de hidrocarburos, como metano y octano, son exotérmicas y favorecen la formación de productos en alto grado (espontáneas). El contenido de entalpía de los productos es menor que la de los reactivos; sin embargo, no todos los cambios exotérmicos son espontáneos, ni todos los cambios exotérmicos son espontáneos. Como ejemplo, considere la congelación del agua, que es un proceso exotérmico (se desprende calor). Este proceso es espontáneo a temperaturas por debajo de 0 °C pero con certeza no lo es a temperaturas arriba de 0 °C. De igual manera, pueden encontrarse condiciones para las cuales la fusión del hielo, un proceso endotérmico, es espontánea. La espontaneidad resulta ser *favorable*, pero no se requiere cuando se desprende calor durante una reacción química o un cambio físico.

Existe otro factor que también desempeña un rol fundamental en determinar la espontaneidad; por ello se considerarán dos procesos espontáneos. En la figura 15.10 se muestra lo que sucede cuando se deja que se mezclen dos muestras de gas a la misma presión. Las moléculas se mueven de manera aleatoria en los dos recipientes en los que se mezclan los gases (proceso espontáneo). De ningún modo se esperaría que la mezcla más homogénea de la figura 15.10b se "separara" de manera espontánea para llegar a la distribución de la figura 15.10a (proceso no espontáneo).

Conforme el metal se va enfriando, parte de la energía de sus átomos en vibración se transfiere a los alrededores (un proceso espontáneo). Esto calienta el entorno hasta que las dos temperaturas son iguales, y no es de esperar que se observe el proceso inverso en el cual la energía se transfiera de los alrededores al bloque de metal, al inicio, a la misma temperatura, hasta que aumente la temperatura del metal (un proceso no espontáneo).

▶ Recuerde que la temperatura de una muestra es una medida de la energía cinética promedio de sus partículas.

En estos ejemplos, se advierte que *la energía y la materia tienden a dispersarse (diseminarse)*. Se verá que esta dispersión es una fuerza impulsora fundamental que afecta la espontaneidad de cualquier proceso.

Dos factores afectan la espontaneidad de cualquier cambio físico o químico:

1. La espontaneidad se *favorece* cuando *se libera calor* durante el cambio (exotérmico).
2. La espontaneidad se *favorece* cuando el cambio provoca *un incremento en la dispersión de la materia y la energía*.

El balance de estos dos efectos se verá en la sección 15.16.

15.13 Dispersión de la energía y de la materia

Dispersión de la energía

La **dispersión de la energía** de un sistema da lugar a que la energía se propague sobre muchas partículas en lugar de sólo concentrarse en unas cuantas.

Para entender este concepto, suponga que un sistema se compone de sólo dos moléculas, A y B, con un total de dos unidades de energía. Si se indica una unidad de energía con un *, se pueden escribir las tres maneras de distribuir estas dos unidades de energía entre las dos moléculas como

A** (La molécula A tiene dos unidades de energía, la B ninguna).

A*B* (Cada molécula tiene una unidad de energía).

B** (La molécula B tiene dos unidades de energía, la A ninguna).

Suponga que estos dos átomos se mezclan con otros dos átomos distintos, C y D, que al inicio no tienen energía. Cuando ocurren colisiones, la energía puede transferirse de un átomo a otro; ahora, la energía puede dispersarse entre las cuatro moléculas en diez maneras distintas.

A** B** C** D** A*B* A*C* A*D* B*C* B*D* C*D*

Resulta obvio que ahora existen más formas (diez) que antes en que la energía puede dispersarse. En sólo tres de estas formas toda la energía estaría distribuida como antes: A**, A*B* y B**. Dicho de otro modo, sólo existe una probabilidad de 3/10 de que la energía esté concentrada en las dos moléculas A y B. Existen siete formas de diez, o una probabilidad de 7/10, de que al menos parte de la energía se haya transferido a C o D.

¿Qué sucedería si estuviera presente un número muy grande de moléculas, como ocurre en una muestra real? La probabilidad de que la energía se disperse sería enorme y sólo habría una posibilidad infinitamente pequeña de que toda la energía estuviera concentrada en una o en unas cuantas moléculas. Este razonamiento conduce a una conclusión importante.

Si la energía puede dispersarse en un gran número de partículas, lo hará.

Para ver lo que sucede si hay más energía por distribuir (como a una temperatura más alta), considere otro sistema con cuatro moléculas, pero con dos de las moléculas (A y B) inicialmente con tres unidades de energía y las otras dos (C y D) inicialmente sin energía, como se muestra en la figura 15.11a. Cuando estas partículas se juntan y se deja que intercambien energía por colisiones, la energía puede distribuirse de 84 maneras distintas en total, como se muestra en la figura 15.11b. Por ejemplo, una partícula puede tener las seis unidades de energía y las otras tres no tener energía, como se muestra en el dibujo más a la izquierda de la figura 15.11b. La molécula con seis unidades de energía sería cualquiera de las cuatro, de modo que habría cuatro maneras de llegar a esta distribución. Así, la probabilidad sólo es de 4/84 (o 1/21) de que toda la energía del sistema esté concentrada en una molécula; existen seis maneras de distribuir la energía para llegar al dibujo más a la derecha (figura 15.11c). Algunas de las otras distribuciones de energía pueden alcanzarse de muchas más maneras con más probabilidad de que éstas sean las más factibles, lo cual conduce a una ampliación de la primera conclusión.

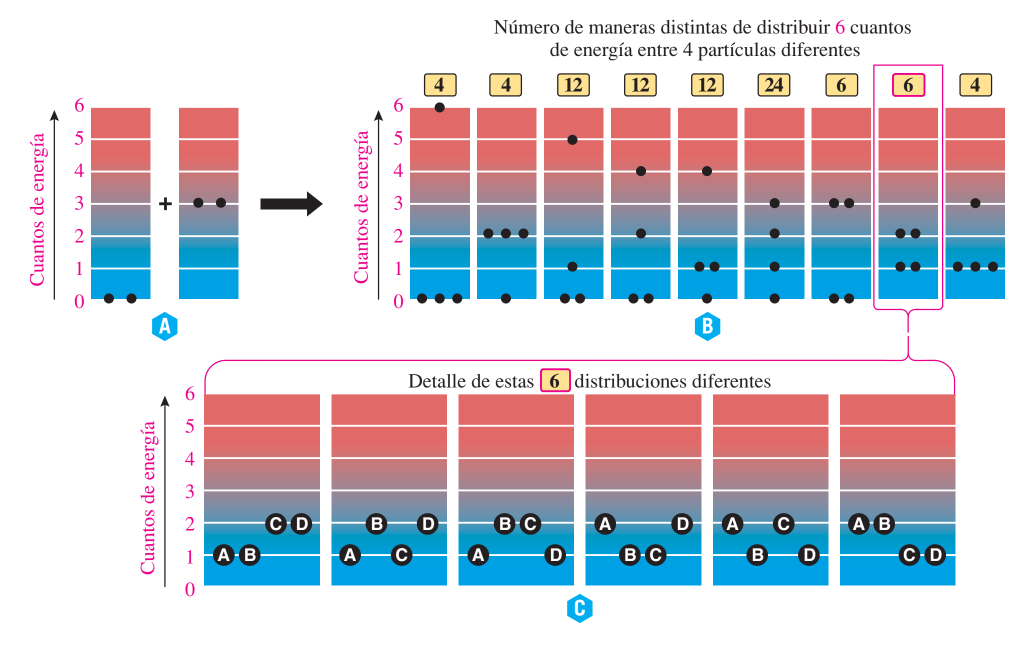


Figura 15.11 Maneras posibles de distribuir seis cuantos de energía entre cuatro átomos. *a*) Al inicio, las cuatro partículas están separadas entre sí; dos de las partículas tienen cada una tres cuantos de energía y las otras dos ninguno. Una vez que las partículas interactúen, se distribuirá un total de seis cuantos de energía. *b*) En el momento en que las partículas comienzan a interactuar, existen nueve maneras de distribuir los seis cuantos disponibles. Cada una de estas distribuciones tendrá múltiples maneras de distribuir la energía entre los cuatro átomos. *c*) Las seis maneras distintas de distribuir cuatro partículas (A, B, C y D) tales que dos partículas tengan dos cuantos de energía y las otras dos tengan un cuanto de energía.

A mayor número de moléculas y mayor energía total del sistema, menor probabilidad de que la energía se concentre en unas cuantas moléculas; por lo tanto, la energía estará más dispersada.

Esta generalización proporciona la explicación molecular que da sustento a la distribución de Maxwell-Boltzmann de las velocidades moleculares (energía cinética) que se estudió en la sección 12.13 (figura 12.9) y en relación con la evaporación y presión de vapor de los líquidos de las secciones 13.6 y 13.7.

Dispersión de la materia

Ahora apliquemos la idea de la dispersión a la distribución de la materia y sus moléculas; la experiencia nos indica que un gas confinado al inicio en un bulbo (figura 15.12a) se expandirá sin restricción alguna en el vacío (figura 15.12b). Entonces no es de esperarse que el gas se condense de manera espontánea en un solo bulbo porque esta expansión puede considerarse desde el punto de vista molecular.

Suponga que hay cuatro moléculas de gas en los dos compartimentos del recipiente de la figura 15.13; la probabilidad de que una molécula en particular se encuentre a la izquierda en cualquier tiempo dado es de $\frac{1}{2}$. Una segunda molécula específica tiene su propia probabilidad de $\frac{1}{2}$ de estar a la izquierda, de modo que la probabilidad de que *ambas* estén a la izquierda al mismo tiempo es de $\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \frac{1}{4}$. Hay 16 maneras en que las moléculas pueden distribuirse en este recipiente, pero en sólo una de esas distribuciones todas las cuatro moléculas estarán en el compartimento izquierdo del recipiente y la probabilidad de esa distribución "condensada" es de

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^4 = \frac{1}{16}$$

Se advierte que existe una pequeña probabilidad de que el gas se condense de manera espontánea en el compartimento izquierdo del recipiente.

Mediante un razonamiento similar se demuestra que la probabilidad de que una mol, o 6.0×10^{23} moléculas, se condense de manera espontánea en el bulbo izquierdo de la figura 15.12 es de

$$\frac{1}{2} \times \frac{1}{2} \times \ldots \times \frac{1}{2} = \left(\frac{1}{2}\right)^{6.0 \times 10^{23}} = \frac{1}{2^{6.0 \times 10^{23}}}$$

Sin escribir el número del denominador de manera explícita, puede mencionarse que ésta es, entonces, mayor que el número de moléculas del universo entero. Por lo tanto, virtualmente

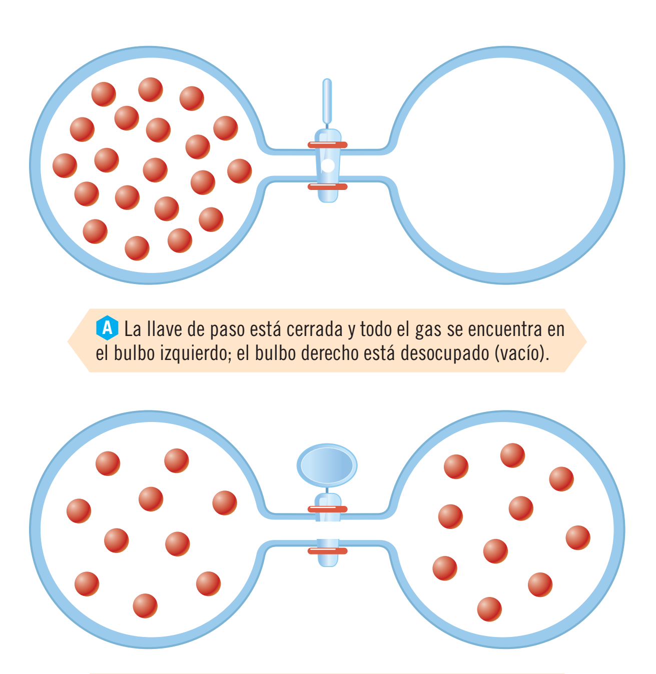


Figura 15.12 Expansión de un gas en el vacío.

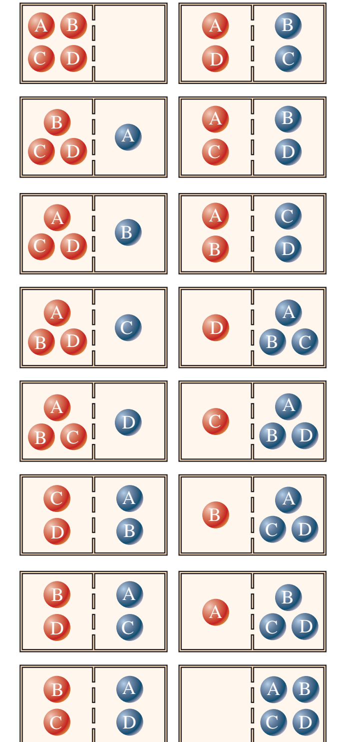


Figura 15.13 Las 16 maneras posibles de distribuir cuatro moléculas en un recipiente con dos compartimentos; en sólo una de estas distribuciones las cuatro moléculas ocupan el lado izquierdo, de modo que la probabilidad de esta distribución es de 1/16.

no hay posibilidad alguna de que 6.0×10^{23} moléculas de una mol de gas se condensen de manera espontánea en la mitad del volumen disponible, dejando sin moléculas a la otra mitad.

Al igual que en la expansión de un gas, la dispersión de la materia también suele contribuir a la dispersión de la energía. Considere la expansión de un gas en el vacío, como se muestra en la figura 15.14. Cuando se deja que el gas ocupe el volumen mayor de la figura 15.14b, sus niveles de energía se vuelven más estrechos que en el volumen menor de la figura 15.14a, lo cual significa que existen aún más maneras de que el gas se expanda para dispersar su energía a fin de llegar a la misma energía total. Así, el concepto de dispersión de la energía también predice que es mucho más probable que el gas exista en el estado expandido de la figura 15.14b y no se esperaría que se condensara de manera espontánea para ocupar una cámara como en la figura 15.14a. Mediante un razonamiento semejante puede describirse el mezclado espontáneo de dos gases de la figura 15.10. Cada gas puede tener su energía más dispersada en sus propios niveles de energía espaciados más cercanamente cuando se expande en ambos recipientes; pero además, por otra parte, las moléculas de un gas pueden transferir energía a las demás moléculas por colisiones. Con esto se tiene un número aún mayor de maneras en que puede dispersarse la energía total de la mezcla, lo cual conduce a una probabilidad mucho mayor de que los gases se mezclen (figura 15.10a) a que se mantengan sin mezclar (figura 15.10b). Por lo tanto, la dispersión espacial de la materia también provocará una mayor dispersión de la energía.

Cuando una sustancia soluble se disuelve en un líquido, las partículas del soluto se dispersan en el solvente (secciones 14.1 a 14.4). Esto permite que las partículas transfieran su energía entre sí, lo cual lleva a un gran número de maneras de distribuir la misma energía total, de manera distinta de lo que ocurriría si sustancias se mantuvieran en fases separadas; también en este caso, la dispersión de dos tipos de materia entre sí permite mayor dispersión de la energía. En términos más generales, la dispersión de la materia suele describirse como un incremento en **desorden**.

Resumiendo las conclusiones de esta sección:

El estado final de un sistema puede ser más probable que su estado inicial (espontáneo, favorece la formación de productos) en cualquiera o en ambas de las dos formas siguientes:

1. La energía puede dispersarse en un gran número y variedad de moléculas.
2. Las partículas del sistema pueden estar más dispersadas (más desordenadas).

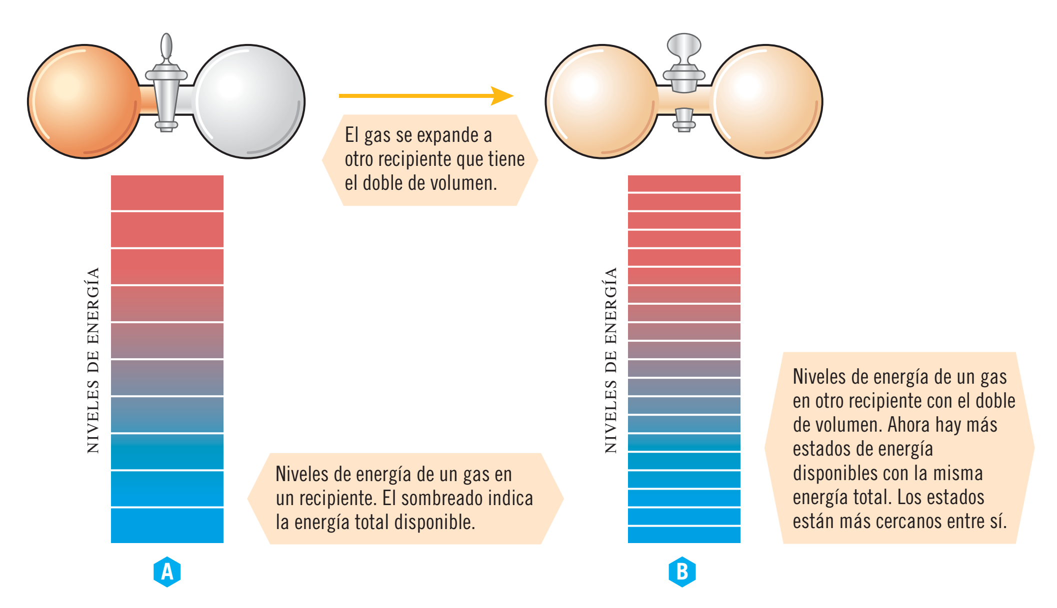


Figura 15.14 Volúmenes más grandes de gas proveen más niveles de energía.

15.14 Entropía, *S*, y cambio de entropía, Δ*S*

La dispersión de la energía y la materia se describe mediante la función de estado termodinámica llamada **entropía**, *S*. En la descripción más fundamental, cuanto más grande es la dispersión de la energía de un sistema, tanto mayor es su entropía. Se dijo que el mayor desorden (dispersión de la materia, tanto en espacio como en variedad) conduce a una mayor dispersión de la energía y, por lo tanto, a una entropía mayor. Esta conexión permite estudiar muchos cambios de entropía en términos de aumento o disminución del desorden y la dispersión de la energía del sistema; primero se verá cómo se tabula la entropía y cómo se calculan los cambios de entropía.

La **tercera ley de la termodinámica** establece el cero de la escala de entropía.

La entropía de una sustancia pura cristalina perfecta (perfectamente ordenada) es de cero en el cero absoluto (0 K).

Conforme aumenta la temperatura de una sustancia, las partículas vibran con más intensidad; por lo tanto, la entropía aumenta (figura 15.15). Un mayor calentamiento provoca o un aumento de temperatura (entropía aún mayor) o transiciones de fase (fusión, sublimación o ebullición), que también llevan a una mayor entropía. En cualquier condición, la entropía de una sustancia es su **entropía absoluta**, que también recibe el nombre de **entropía molar estándar.** Considere las entropías absolutas a 298 K que aparecen en la tabla 15.4. A 298 K, *cualquier* sustancia está más desordenada que si estuviera en un estado cristalino perfecto en el cero absoluto. Por esta razón, los valores tabulados de S^0_{298} de compuestos y elementos son *siempre positivos*. En especial, advierta que S^0_{298} de un elemento, a diferencia de su ΔH^0_f, *no* es igual a cero. El estado de referencia de la entropía absoluta se especifica mediante la tercera ley de la termodinámica. Es diferente del estado de referencia de ΔH^0_f (consulte la sección 15.7). En el apéndice K aparecen tablas de la entropía absoluta S^0_{298} de varias sustancias en condiciones estándar.

▶ La entalpía sólo se mide como *diferencia* respecto de un estado estándar arbitrario; en contraste, la entropía se define respecto de un nivel de cero absoluto. En cualquier caso, la designación *por mol* significa *por mol de sustancia en el estado especificado*.

Al igual que las demás magnitudes termodinámicas, el cambio de entropía de un sistema, $\Delta S_{sistema}$ es la diferencia entre los estados final e inicial:

$$\Delta S_{sistema} = S_{sistema,\ final} - S_{sistema,\ inicial}$$

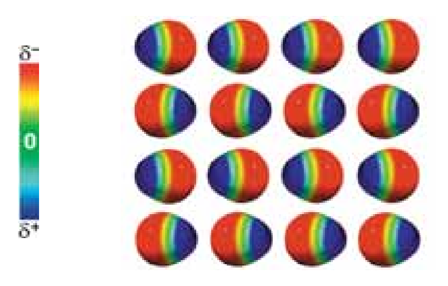
El **cambio de entropía estándar, ΔS^0**, de una reacción puede determinarse a partir de las entropías absolutas de reactivos y productos. La relación es análoga a la de la ley de Hess.

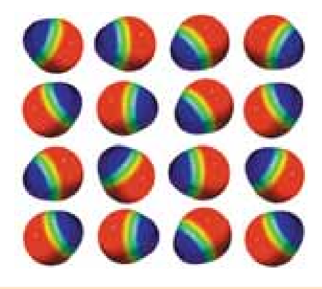
$$\Delta S^0_{rxn} = \Sigma\, n\, S^0_{productos} - \Sigma\, n\, S^0_{reactivos}$$

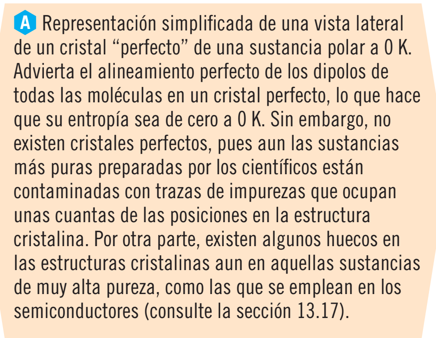
▶ Σn significa que cada valor de S^0 debe multiplicarse por el coeficiente apropiado, *n*, de la ecuación balanceada. A continuación se suman estos valores.

Tabla 15.4 Entropía absoluta de algunas sustancias comunes a 298 K

Sustancia	S^0 (J/mol · K)
C(diamante)	2.38
C(g)	158.0
$H_2O(\ell)$	69.91
H_2O (g)	188.7
I_2(s)	116.1
I_2(g)	260.6







A Representación simplificada de una vista lateral de un cristal "perfecto" de una sustancia polar a 0 K. Advierta el alineamiento perfecto de los dipolos de todas las moléculas en un cristal perfecto, lo que hace que su entropía sea de cero a 0 K. Sin embargo, no existen cristales perfectos, pues aun las sustancias más puras preparadas por los científicos están contaminadas con trazas de impurezas que ocupan unas cuantas de las posiciones en la estructura cristalina. Por otra parte, existen algunos huecos en las estructuras cristalinas aun en aquellas sustancias de muy alta pureza, como las que se emplean en los semiconductores (consulte la sección 13.17).

B Representación simplificada del mismo cristal "perfecto" a una temperatura superior a 0 K. Las vibraciones de las moléculas individuales del cristal hacen que algunos dipolos se orienten en dirección diferente de la de un ordenamiento perfecto. La entropía de este sólido cristalino es mayor que cero, debido al desorden en el cristal. Existen muchos y diversos ordenamientos posibles para dicha gama desordenada; por lo tanto, existe una dispersión mayor de energía que en el cristal ordenado perfectamente.

Figura 15.15

Los valores de S^0 están tabulados en unidades de *J/mol · K*, en lugar de las unidades más grandes de kilojoule que se emplean en los cambios de entalpía. El término "mol" de las unidades de una *sustancia* se refiere a una mol de sustancia, en tanto que para una *reacción* se refiere a una mol de reacción. Las unidades de cada término de las sumas en el miembro derecho de la ecuación son

$$\frac{\text{mol de sustancia}}{\text{mol de rxn}} \times \frac{\text{J}}{(\text{mol de sustancia})\cdot\text{K}} = \frac{\text{J}}{(\text{mol de rxn})\cdot\text{K}}$$

El resultado suele abreviarse como J/mol · K, o algunas veces también como J/K. Como se hizo antes, siempre se omitirán las unidades de los pasos intermedios y luego se asignarán las unidades apropiadas al resultado.

A continuación se ilustrará este cálculo para un cambio de fase y una reacción química.

Ejemplo 15.15 Cálculo de ΔS^0 de un cambio de fase

Utilice los valores de entropía molar estándar del apéndice K para calcular el cambio de entropía de la vaporización de una mol de bromo a 25 °C.

$$Br_2(\ell) \longrightarrow Br_2(g)$$

Estrategia

Se utiliza la ecuación del cambio de entropía estándar para calcular ΔS^0 a partir de los valores tabulados de la entropía molar estándar, S^0, de los estados inicial y final que se muestran en el proceso.

Respuesta

Se elabora una lista de los valores de ΔS^0_{298} del apéndice K:

	$Br_2(\ell)$	$Br_2(g)$
S^0, J/mol · K:	152.2	245.4

$$\Delta S^0 = \Sigma\, n\, S^0_{\text{productos}} - \Sigma\, n\, S^0_{\text{reactivos}}$$
$$= 1(245.4) - 1(152.2) = 93.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

La designación de "mol" que aparece en J/mol · K se refiere a una mol de reacción. La reacción como está escrita indica una mol de Br_2, de modo que éste es el cambio de entropía de vaporización de una mol de Br_2; también recibe el nombre de *entropía molar de vaporización* del Br_2 a 25 °C.

NALICE

La materia en muestras gaseosas se encuentra más dispersa que en un líquido. Por lo tanto, la vaporización siempre está acompañada de un aumento en la entropía ($\Delta S > 0$).

Ejemplo 15.16 Cálculo de ΔS^0_{rxn} para una reacción química

Mediante los valores de entropía molar estándar del apéndice K, calcule el cambio de entropía a 25 °C y una atmosfera de presión de la reacción de la hidracina con peróxido de hidrógeno. Esta reacción explosiva se usa en la propulsión de cohetes. ¿Considera que la reacción es espontánea? La ecuación balanceada de la reacción es

$$N_2H_4(\ell) + 2H_2O_2(\ell) \longrightarrow N_2(g) + 4H_2O(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = -642.2 \text{ kJ/mol de reacción}$$

Estrategia

Se utiliza la ecuación del cambio de entropía estándar para calcular ΔS^0_{rxn} a partir de los valores tabulados de la entropía molar estándar, S^0_{298}, de las sustancias de la reacción.

Respuesta

Se pueden enlistar los valores de S^0_{298} que se obtuvieron del apéndice K para cada sustancia:

	$N_2H_4(\ell)$	$H_2O_2(\ell)$	$N_2(g)$	$H_2O(g)$
S^0, J/mol · K:	121.2	109.6	191.5	188.7

$$\Delta S^0_{rxn} = \Sigma\, n\, S^0_{productos} - \Sigma\, n\, S^0_{reactivos}$$

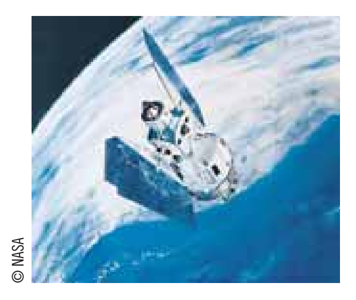
$$= [S^0_{N_2(g)} + 4S^0_{H_2O(g)}] - [S^0_{N_2H_4(\ell)} + 2S^0_{H_2O_2(\ell)}]$$

$$= [1(191.5) + 4(188.7)] - [1(121.2) + 2(109.6)]$$

$$\Delta S^0_{rxn} = +605.9 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

La designación de "mol" de ΔS^0_{rxn} se refiere a una mol de reacción, esto es, una mol de $N_2H_4(\ell)$, dos moles de $H_2O_2(\ell)$, y así sucesivamente. Aunque no lo parece, +605.9 J/mol · K es un valor relativamente grande de ΔS^0_{sis}. El cambio de entropía positivo favorece la espontaneidad; esta reacción también es exotérmica (ΔH^0 es negativo). Como se verá, esta reacción *debe* ser espontánea, pues ambos factores son favorables: la reacción es exotérmica (ΔH^0_{rxn} es negativo) y el desorden del sistema aumenta (ΔS^0_{rxn} es positivo).

Ahora debe resolver el ejercicio 104.



© NASA

Los cohetes propulsores pequeños ajustan el curso de un satélite en órbita. Algunos de estos pequeños cohetes son impulsados por la reacción N_2H_4—H_2O_2.

En esta reacción, los reactivos líquidos se convierten en una gran cantidad de moles de productos gaseosos. Por ello, es razonable que la entropía aumente ($\Delta S^0 > 0$).

Debido a que los cambios de la magnitud termodinámica *entropía* pueden entenderse en términos de cambios de *dispersión de energía* y *desorden molecular*, es común poder predecir el signo de ΔS^0_{sis}. Las ilustraciones siguientes destacan algunos tipos de procesos comunes que generan cambios de entropía predecibles del sistema.

Cambios de fase. En un sólido, las moléculas se encuentran en una distribución ordenada, donde sólo pueden vibrar en torno de su posición relativamente fija; en un líquido están más desordenadas, de modo que pueden intercambiar energía con más libertad y la entropía es mayor que en el sólido. De forma similar, las moléculas gaseosas están en un volumen mucho mayor y se encuentran con mucho menos restricciones que en el líquido; en el gas, las moléculas se mueven aún más al azar, tanto en dirección como en velocidad, lo que hace que una sustancia tenga mayor entropía como gas que como líquido o sólido (figura 15.16); por lo tanto, los procesos de fusión, vaporización y sublimación siempre llevan implícito un aumento de entropía (figura 15.17). Los procesos inversos de congelación, condensación y deposición siempre corresponden a una disminución de entropía.

Para toda sustancia, la entropía aumenta en el orden sólido < líquido < gas.
En los procesos de fusión, vaporización y sublimación siempre $\Delta S_{sistema} > 0$.
En los procesos de congelación, condensación y deposición siempre $\Delta S_{sistema} < 0$.

Cambios de temperatura. Conforme aumenta la temperatura de cualquier muestra, sus moléculas tienen una energía cinética total mayor; esta energía más alta puede dispersarse entre estas moléculas de muchas maneras, lo cual provoca un incremento de entropía de la muestra.

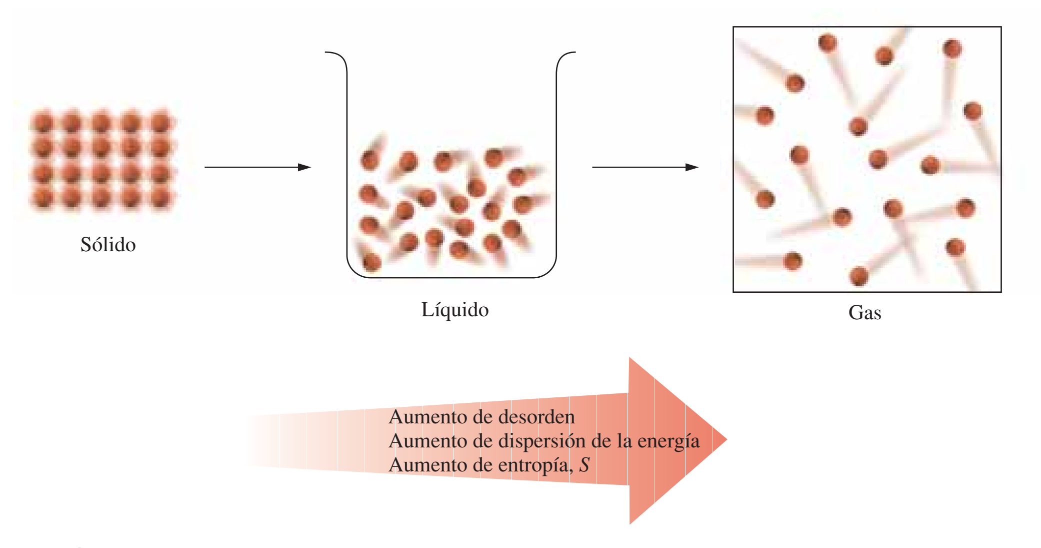


Figura 15.16 Conforme una muestra cambia de sólido a líquido a gas, sus partículas se vuelven cada vez más desordenadas, lo cual permite una mayor dispersión de la energía y, por lo tanto, aumenta su entropía.

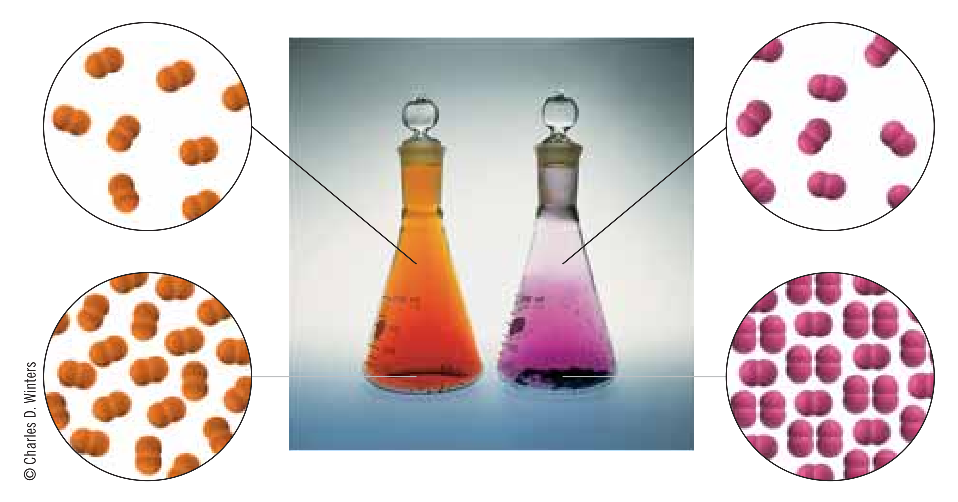


Figura 15.17 La vaporización de bromo, $Br_2(\ell) \rightarrow Br_2(g)$ (*izquierda*), y la sublimación de yodo, $I_2(s) \rightarrow I_2(g)$ (*derecha*), conducen a un incremento de desorden y, por lo tanto, $\Delta S_{sis} > 0$ para cada proceso. ¿Qué resultados espera usted si ΔS es más positivo? Realice el cálculo utilizando valores del apéndice K para verificar si su predicción fue correcta.

Por otra parte, el mayor movimiento de las moléculas (de traslación en líquidos y gases y de vibración en sólidos) corresponde a una mayor dispersión de materia. El incremento de dispersión de la energía y de la materia conduce al resultado siguiente.

La entropía de cualquier muestra se incrementa si su temperatura aumenta.

Cambios de volumen. Cuando aumenta el volumen de una muestra de gas, las moléculas pueden ocupar más posiciones y, por lo tanto, su distribución es más aleatoria (mayor dispersión de la materia). Como se destacó en la sección 15.13, los niveles de energía disponibles para las moléculas son más estrechos en el volumen más grande, lo cual lleva a más formas de distribución de la misma energía total (mayor dispersión de la energía); por lo tanto, la entropía de un gas será mayor en un volumen más grande.

La entropía de un gas se incrementa conforme su volumen aumenta. Para un incremento de volumen de un gas, $\Delta S_{sistema} > 0$.

Mezcla de sustancias, aun sin reacción química. En situaciones en las que se "mezclan" partículas de más de un tipo, éstas adquieren mayor desorden (mayor dispersión de la materia) y puede haber intercambio de energía tanto entre partículas semejantes como entre partículas distintas (mayor dispersión de la energía); por lo tanto, la entropía de la mezcla es mayor que la de las sustancias individuales. Este incremento de entropía favorece procesos como el mezclado de gases (figura 15.10) y la disolución de solutos sólidos y líquidos en solventes líquidos (figuras 15.18 y 15.19; también consulte la sección 14.2). Por ejemplo, cuando una mol de NaCl sólido se disuelve en agua, $NaCl(s) \longrightarrow NaCl(ac)$, la entropía (apéndice K) aumenta de 72.4 J/mol · K a 115.5 J/mol · K, o $\Delta S^0 = +43.1$ J/mol · K. El término "mezcla" puede interpretarse en otra forma más amplia; por ejemplo, la reacción $H_2(g) + Cl_2(g) \longrightarrow 2HCl(g)$ tiene un $\Delta S^0 > 0$; en los reactivos, cada átomo está unido a un átomo idéntico, una situación menos "mezclada" que en los productos, donde están unidos átomos distintos.

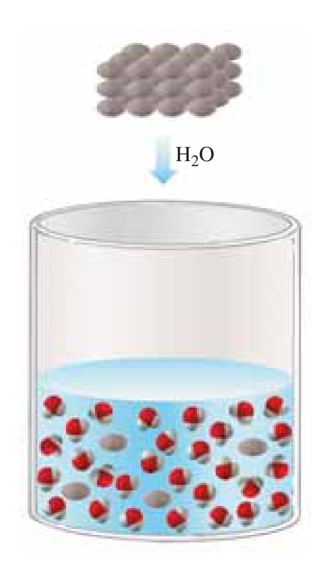
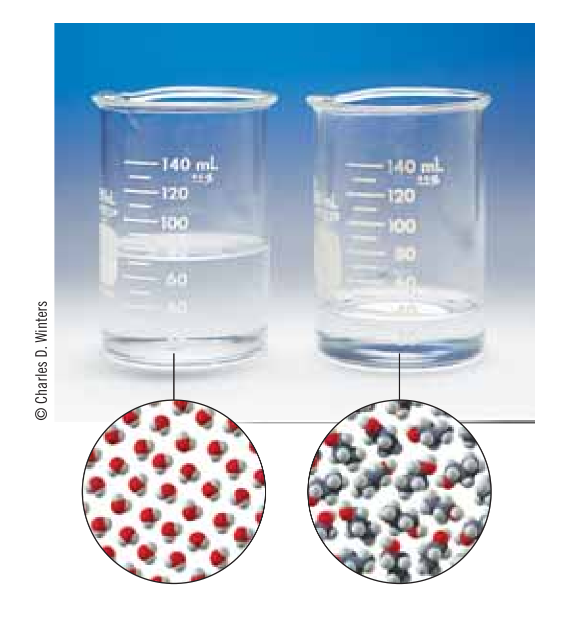


Figura 15.18 A medida que las partículas salen de un cristal para entrar en solución, se vuelven más desordenadas y la dispersión de energía aumenta. Esto favorece la disolución del sólido.

La mezcla de sustancias o la disolución de un sólido en un líquido causan un incremento de entropía, $S_{sistema} > 0$.

Cambio del número de partículas, como en la disociación de un gas diatómico como el $F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$. En todo proceso donde aumenta el número de partículas, resulta un incremento en la entropía $\Delta S_{sis} > 0$. En la tabla 15.5 se dan los valores calculados de ΔS^0 de algunas reacciones de este tipo. Como puede verse, los valores de ΔS^0 del proceso de disociación $X_2 \longrightarrow 2X$ son semejantes para X = H, F, Cl y N. ¿Por qué el valor que aparece en la tabla 15.5 es mucho mayor cuando X = Br? En este proceso se comienza con Br_2 *líquido*. El proceso total $Br_2(\ell) \longrightarrow 2Br(g)$, para el cual $\Delta S^0 = 197.6$ J/mol · K puede manejarse como resultado de dos procesos. El primero de estos es la *vaporización*, $Br_2(\ell) \longrightarrow Br_2(g)$, para la cual $\Delta S^0 = 93.2$ J/mol · K. La segunda etapa es la disociación del bromo gaseoso, $Br2(g) \longrightarrow 2Br(g)$, para el cual $\Delta S^0 = 104.4$ J/mol · K.



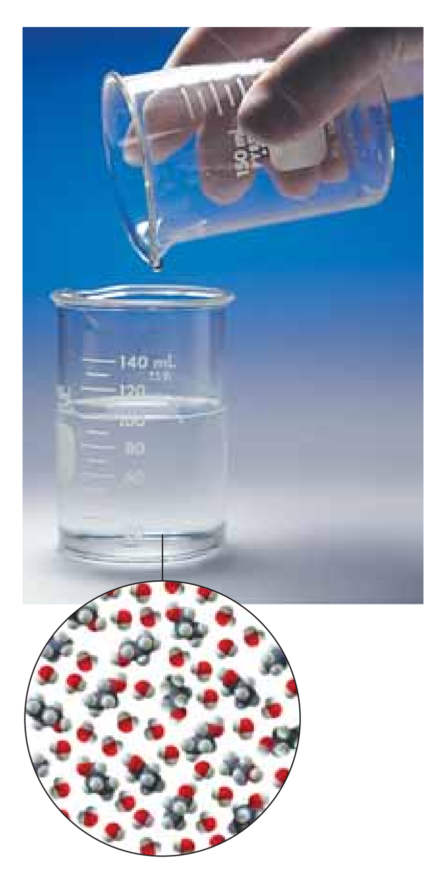


Figura 15.19 Cuando se mezclan agua, H_2O, y alcohol propílico, $CH_3CH_2CH_2OH$ (*izquierda*) para formar una solución (*derecha*), el desorden aumenta. $\Delta S > 0$ por la mezcla de dos sustancias moleculares cualesquiera.

Tabla 15.5 Cambios de entropía de algunos procesos $X_2 \longrightarrow 2X$

Reacción	ΔS^0 (J/mol·K)
$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$	98.0
$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$	114.9
$O_2(g) \longrightarrow 2O(g)$	117.0
$F_2(g) \longrightarrow 2F(g)$	114.5
$Cl_2(g) \longrightarrow 2Cl(g)$	107.2
$Br_2(\ell) \longrightarrow 2Br(g)$	197.6
$I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$	245.3

► ¿Considera usted que la reacción $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$ tendrá un mayor o menor valor de ΔS^0 que cuando el agua está en fase gaseosa? Confírmelo realizando los cálculos necesarios.

Este incremento de entropía es casi igual al de los otros procesos que *sólo* comprenden la disociación de especies diatómicas gaseosas. Se le invita a que racionalice el valor aún mayor que se da en la tabla para el proceso $I_2(s) \longrightarrow 2I(g)$.

El incremento del número de partículas causa un aumento de entropía, $S_{sis} > 0$.

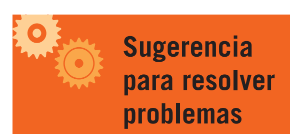
Cambios en la cantidad de moles de sustancias gaseosas. En los procesos en los que hay un incremento en la cantidad de moles de sustancias gaseosas, el valor de $\Delta S_{sis} > 0$. En el ejemplo 15.16 se ilustra esta situación; no hay reactivos gaseosos, pero los productos incluyen cinco moles de gas. Por el contrario, puede predecirse que en el proceso $2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(g)$, el valor de ΔS^0 es negativo; aquí se consumen tres moles de gas en tanto que sólo se producen dos moles, para una disminución neta de moles en fase gaseosa. Puede calcular el valor de ΔS^0 de esta reacción usando los valores del apéndice K.

Un incremento de la cantidad de moles de sustancias gaseosas causa un aumento de entropía, $S_{sis} > 0$.

Las reglas siguientes de la entropía absoluta (entropía molar estándar) de sustancias individuales pueden servir para predecir cambios de entropía.

Tamaño molecular y complejidad. En moléculas con fórmula semejante, la entropía absoluta suele aumentar con el incremento de la masa molecular; por ejemplo, la entropía de los haluros de hidrógeno gaseosos aumenta en el orden HF (173.7 J/mol · K) < HCl (186.8 J/mol · K) < HBr (198.59 J/mol · K) < HI (206.5 J/mol · K). En estructuras moleculares más complejas, existen más formas en que los átomos se muevan en el espacio tridimensional, de modo que hay mayor entropía. Esta tendencia es bastante notoria en series de compuestos relacionados; por ejemplo, la entropía absoluta del peróxido de hidrógeno líquido, H_2O_2 (109.6 kJ/mol · K) es mayor que la del agua líquida, H_2O (69.91 kJ/mol · K). El PCl_5 gaseoso tiene mayor entropía absoluta (353 J/mol · K) que el PCl_3 gaseoso (311.7 J/mol · K). Hay que resaltar que la complejidad molecular y la masa molecular desempeñan una función muy importante en la entropía cuando se comparan moléculas. Por ejemplo, los gases usualmente tienen los valores de entropía más altos cuando se comparan moléculas de masa molecular similar. Sin embargo, un sólido con una masa molecular y complejidad altas puede tener una entropía mayor que un gas más ligero. La sacarosa sólida ($C_{12}H_{22}O_{11}$; MM = 342 g/mol) tiene S^0 = 392J/mol, mientras que el $PCl_5(g)$ (MM = 208 g/mol) tiene una entropía menor de 353 J/mol.

Compuestos iónicos con fórmula semejante pero carga distinta. La atracción iónica más fuerte (debida a la carga alta o mayor cercanía) mantiene a los iones más compactados en su posición en el cristal, de modo que al vibrar menos causan una disminución de la entropía; por ejemplo, la masa formular del CaS y del KCl es semejante; sin embargo, la fuerza de atracción iónica en el CaS (carga iónica 2+ y 2−) es más fuerte que en el KCl (carga iónica 1+ y 1−) y es coherente con sus entropías relativas CaS (56.5 J/mol · K) < KCl (82.6 J/mol · K).



Sugerencia para resolver problemas

De los factores que acaban de mencionarse, *el cambio en el número de partículas* y *el cambio en la cantidad de moles* de gas suelen ser los más importantes en la predicción del signo de un cambio de entropía.

Ejemplo 15.17 Predicción del signo de ΔS^0

Sin realizar cálculos, prediga si el cambio de entropía será positivo o negativo cuando cada reacción tiene lugar tal como está escrita.

a) $C_2H_6(g) + \frac{7}{2}O_2(g) \longrightarrow 3H_2O(g) + 2CO_2(g)$

b) $3C_2H_2(g) \longrightarrow C_6H_6(\ell)$

c) $C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \longrightarrow 6CO_2(g) + 6H_2O(\ell)$

Estrategia

Se utilizan las reglas cualitativas que acaban de describirse para predecir si la entropía aumenta o disminuye.

Respuesta

a) En esta reacción, 9/2 moles (4.5 moles) de reactivos gaseosos producen cinco moles de productos gaseosos; este incremento de la cantidad de moles conduce a un aumento de entropía $\Delta S^0 > 0$.

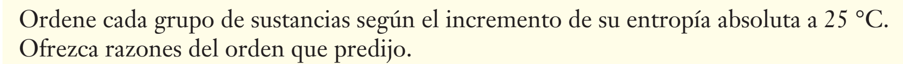
b) Aquí tres moles de reactivos gaseosos sólo dan un producto líquido. La disminución de la cantidad de moles lleva a una disminución de entropía, $\Delta S^0 < 0$.

c) En esta reacción hay seis moles de reactivos gaseosos e igual cantidad de moles de productos gaseosos, de suerte que la predicción no puede hacerse sobre esta base. Uno de los reactivos, $C_6H_{12}O_6$, es sólido; la entropía total de una mol de sólido y seis moles de gas (reactivos) es menor que la entropía total de seis moles de gas y seis moles de líquido (productos), de modo que se predice un aumento de entropía, $\Delta S^0 > 0$.

Ahora debe resolver el ejercicio 100.

ANALICE

Puede aplicar este tipo de razonamiento para ayudarle a juzgar si un cambio de entropía calculado tiene el signo correcto.



Ejemplo 15.18 Predicción del orden de entropía absoluta RAZONAMIENTO MOLECULAR

Ordene cada grupo de sustancias según el incremento de su entropía absoluta a 25 °C. Ofrezca razones del orden que predijo.

a) Hg(ℓ), Hg(s), Hg(g)

b) C_2H_6(g), CH_4(g), C_3H_8(g)

c) CaS(s), CaO(s)

Estrategia

Utilice las comparaciones cualitativas de esta sección para pronosticar el orden de entropía absoluta de cada grupo.

Respuesta

a) Para toda sustancia, el incremento de entropía es sólido < líquido < gas, de modo que la predicción del incremento de entropía absoluta es Hg(s) < Hg(ℓ) < Hg(g).

b) La entropía aumenta con la complejidad molecular, de modo que la predicción del aumento de la entropía absoluta va en el orden CH_4(g) < C_2H_6(g) < C_3H_8(g).

c) Estos dos compuestos iónicos se componen de iones 2+ y 2−; por lo tanto, la carga no permite predecir el orden. Sin embargo, el ion O^{2-} es más pequeño que el ion S^{2-}; por esta razón, está unido de manera más estrecha al ion Ca^{2+}, lo cual conduce a una mayor atracción en el CaO y, por consiguiente, a una entropía menor. Es de esperar que el incremento de entropía absoluta siga el orden CaO(s) < CaS(s).

Ahora debe resolver el ejercicio 98.

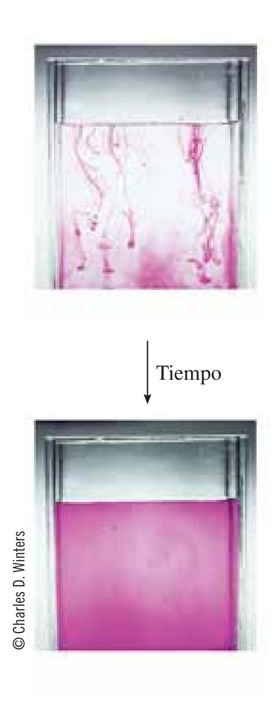
▶ Puede verificar el orden del ejemplo 15.18 por comparación con los valores de S^0 del apéndice K.

15.15 Segunda ley de la termodinámica

Ahora ya se sabe que dos factores determinan si una reacción es espontánea en ciertas condiciones. El efecto del primer factor, el cambio de entalpía, es que la espontaneidad resulta favorable (pero no necesaria) en procesos exotérmicos, en tanto que la no espontaneidad es favorable (pero no necesaria) en procesos endotérmicos. El efecto de otro factor queda resumido en la **segunda ley de la termodinámica**.

En todo cambio espontáneo, el universo tiende hacia un estado de mayor entropía, $\Delta S_{universo} > 0$.

La segunda ley de la termodinámica se basa en la experiencia, como se verá en los siguientes ejemplos. Los gases se mezclan de manera espontánea. Cuando una gota de colorante de alimentos se agrega a un vaso con agua, ésta se difunde hasta que el color de la solución es homogéneo. Cuando un camión en movimiento desciende por una calle, consume combustible y oxígeno para producir dióxido de carbono, vapor de agua y otras sustancias.



El reverso de todo cambio espontáneo es no espontáneo, pues si esto ocurriera, el universo tendería a un estado de menor entropía (mayor orden, más concentración de energía), lo cual va contra la experiencia. Una mezcla de gas no se separa de manera espontánea en sus componentes, una solución de color uniforme no concentra todo su color de modo espontáneo en un volumen pequeño. Incluso en reversa, un camión no recorre una calle succionando CO_2, vapor de agua y otras sustancias para producir combustible y oxígeno.

Si la entropía de un sistema aumenta durante un proceso, se favorece la espontaneidad del proceso, pero no se requiere. La segunda ley de la termodinámica dice que la entropía del *universo* (no del sistema) aumenta durante un proceso espontáneo, es decir,

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} > 0 \qquad \text{(proceso espontáneo)}$$

De las dos muestras de gas ideal de la figura 15.10, la distribución más ordenada (figura 15.10a) tiene menor entropía que la distribución mezclada al azar con el mismo volumen (figura 15.10b). Debido a que estas muestras de gas ideal se mezclan sin absorber o liberar calor y sin cambio del volumen total, no interactúan con los alrededores; por lo tanto, la entropía de los alrededores no cambia. En este caso

$$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema}$$

Si se abre la llave de paso entre los bulbos de la figura 15.10a, se espera que los gases se mezclen de manera espontánea, con un incremento de desorden del sistema, lo que significa que $\Delta S_{sistema}$ es positivo.

$$\text{gases sin mezclar} \longrightarrow \text{gases mezclados} \quad \Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} > 0$$

No se espera que la mezcla más homogénea de la figura 15.10b se separe de manera espontánea para tener la distribución de la figura 15.10a (lo cual correspondería a una disminución de $\Delta S_{sistema}$).

$$\text{gases mezclados} \longrightarrow \text{gases sin mezclar} \quad \Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} < 0$$

▶ Los subíndices se abrevian de la manera siguiente: sistema = sis, alrededores = alr y universo = univ.

La entropía de un sistema puede disminuir durante un proceso espontáneo o aumentar durante un proceso no espontáneo, dependiendo del ΔS_{alr} acompañante. Si ΔS_{sis} es negativo (disminución del desorden), entonces ΔS_{univ} puede seguir siendo positivo (aumento global de desorden) *si* ΔS_{alr} es más positivo que ΔS_{sis} negativo. Un refrigerador es un buen ejemplo. En un refrigerador, el calor que hay en la caja (el sistema) se elimina y es expulsado, junto con el calor que genera el compresor, hacia el cuarto (los alrededores). La entropía del sistema disminuye porque las moléculas del interior de la caja se mueven con más lentitud; no obstante, el incremento de la entropía de los alrededores supera la disminución del interior, de modo que aumenta la entropía del universo (refrigerador + cuarto).

En forma semejante, si ΔS_{sis} es positivo pero ΔS_{alr} es incluso más negativo, entonces ΔS_{univ} es más negativo, y este proceso no será espontáneo.

Considere los cambios de entropía que tienen lugar cuando un líquido se solidifica a una temperatura menor que la de su punto de congelación (fusión) (figura 15.20a). ΔS_{sis} es negativo porque se forma un sólido a partir de su líquido, pero aun así se sabe que este proceso es espontáneo. Un líquido libera calor a sus alrededores (la atmosfera) cuando cristaliza. El calor liberado hace que aumente el movimiento (desorden) de las moléculas de los alrededores, así que ΔS_{alr} es positivo. Conforme disminuye la temperatura, la contribución de ΔS_{alr} se vuelve más importante. Cuando la temperatura baja lo suficiente (por debajo del punto de congelación), el ΔS_{alr} positivo supera el ΔS_{sis} negativo; entonces ΔS_{univ} se hace positivo y el proceso de congelación se vuelve espontáneo.

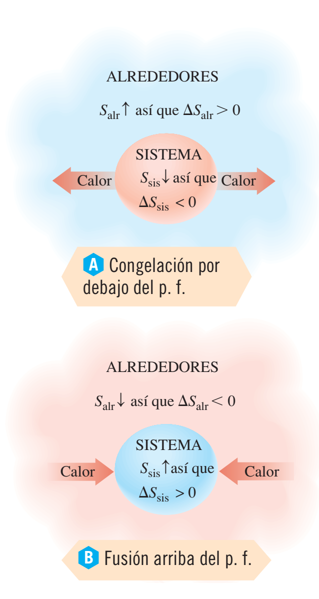


Figura 15.20 Representación esquemática del flujo de calor y cambios de entropía de *a*) congelación y *b*) fusión de una sustancia pura.

La situación se invierte cuando hierve un líquido o se funde un sólido (figura 15.20b); por ejemplo, a temperaturas por arriba del punto de fusión, el sólido se funde de manera espontánea, el sistema se vuelve más desordenado (mayor dispersión de la materia) y ΔS_{sis} es positivo. El calor que se absorbe cuando el sólido (sistema) se funde proviene de sus alrededores, lo que causa la disminución del movimiento de las moléculas de los alrededores; por lo tanto, ΔS_{alr} es negativo (los alrededores se vuelven menos desordenados). Sin embargo, el ΔS_{sis} positivo es de mayor magnitud que el ΔS_{alr} negativo; por consiguiente, ΔS_{univ} es positivo y el proceso es espontáneo.

Arriba del punto de fusión, ΔS_{univ} es positivo en la fusión. Por debajo del punto de fusión, ΔS_{univ} es positivo en la congelación. En el punto de fusión, ΔS_{alr} es igual en magnitud pero de

Tabla 15.6 Efectos entrópicos asociados con la fusión y la congelación

Cambio	Temperatura	Signo de ΔS_{sis}	Signo de ΔS_{alr}	(Magnitud de ΔS_{sis}) comprada con (magnitud de ΔS_{alr})	$\Delta S_{univ} = \Delta S_{sis} + \Delta S_{alr}$	Espontaneidad
1. Fusión (sólido $\longrightarrow$ líquido)	> p. f.	+	−	>	> 0	Espontáneo
	= p. f.	+	−	=	= 0	Equilibrio
	< p. f.	+	−	<	< 0	No espontáneo
2. Congelamiento (líquido $\longrightarrow$ sólido)	> p. f.	−	+	>	< 0	No espontáneo
	= p. f.	−	+	=	= 0	Equilibrio
	< p. f.	−	+	<	> 0	Espontáneo

signo contrario a ΔS_{sis}; por lo tanto, ΔS_{univ} es cero para la fusión y la congelación; así el sistema está en equilibrio. En la tabla 15.6 se muestra una lista de los efectos de la entropía en estos cambios de estado físico.

▶ ¿Puede usted elaborar una tabla comparable de la ebullición (líquido $\rightarrow$ gas) y la condensación (gas $\rightarrow$ líquido)? (Estudie con atención la tabla 15.6.)

Se dijo que ΔS_{univ} es positivo en todos los procesos espontáneos (favorecen la formación de productos). Desgraciadamente, no es posible efectuar mediciones directas de ΔS_{univ}. En consecuencia, los cambios de entropía que acompañan a los cambios físicos y químicos se dan en términos de ΔS_{sis}. Por lo general, se omite el subíndice "sis" del sistema y puede remplazarse por rxn si se desea indicar una reacción química. El símbolo ΔS_{rxn} se refiere al cambio de entropía del sistema de reacción, así como ΔH_{rxn} se refiere al cambio de entalpía del sistema de reacción.

15.16 Cambio de energía libre, ΔG, y espontaneidad

La energía es la capacidad para realizar trabajo; si en una reacción química se desprende calor (ΔH es negativo), *parte* del calor puede convertirse en trabajo útil, y parte del mismo puede consumirse para incrementar el orden del sistema (si ΔS es negativo); sin embargo, si el sistema se vuelve más desordenado ($\Delta S > 0$), se dispone aún de más energía útil que la que representa ΔH por sí solo.

A La entropía de un organismo disminuye (desfavorable) cuando se forman células nuevas y el metabolismo de los alimentos proporciona la energía para el sustento de la vida animal; esta energía se libera cuando se rompen los enlaces químicos de los alimentos. La exhalación de gases y la excreción de materiales de desecho incrementan la entropía de los alrededores a fin de incrementar la entropía del universo y así pueda ocurrir el proceso global.

B Luego, el organismo puede transformar la energía química almacenada en energía mecánica para la contracción muscular, en energía eléctrica para la función cerebral o en alguna otra forma necesaria.

▶ La entropía desempeña una función importante en la transferencia de energía en el crecimiento y el mantenimiento celular en todos los organismos vivos.

J. Willard Gibbs (1839-1903), un destacado profesor norteamericano de matemática y física del siglo XIX, formuló la relación entre entalpía y entropía en términos de otra función de estado que ahora se conoce con el nombre de **energía libre de Gibbs**, ***G***, la cual se define como

$$G = H - TS$$

El **cambio de energía libre de Gibbs,** ΔG, a temperatura y presión constantes, es

▶ Esto suele recibir el nombre más simple de *cambio de energía de Gibbs* o *cambio de energía libre.*

$$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S \qquad \text{(a } T \text{ y } P \text{ constantes)}$$

La cantidad en que disminuye la energía libre de Gibbs es *la máxima energía útil* obtenible en forma de trabajo de un proceso dado a temperatura y presión constantes. También es un *índice de la espontaneidad de una reacción o de un cambio físico* a temperatura y presión constantes. Si hay una disminución neta de la energía útil, ΔG es negativo y el proceso es espontáneo (favorece la formación de productos). De la ecuación se advierte que ΔG se vuelve más negativo a medida que 1) ΔH es más negativo (en el proceso se libera más calor) y 2) ΔS es más positivo (el proceso genera mayor desorden); *ambos* factores son favorables, así que el proceso *debe ser* espontáneo (favorece la formación de productos). Si durante un proceso hay un incremento neto de la energía libre del sistema, ΔG es positivo y el proceso es no espontáneo (favorece la formación de reactivos), lo que significa que el proceso inverso es espontáneo en las condiciones dadas. Cuando $\Delta G = 0$, no hay transferencia neta de energía libre; tanto el proceso directo como el inverso son igualmente favorables. Por lo tanto, $\Delta G = 0$ describe un sistema en *equilibrio*.

La relación entre ΔG y espontaneidad puede resumirse como sigue.

ΔG	**Espontaneidad de la reacción (T y P constantes)**
ΔG es positivo	La reacción es no espontánea (favorece formación de reactivos)
ΔG es cero	El sistema está en equilibrio
ΔG es negativo	La reacción es espontánea (favorece formación de productos)

− 0 +

$\Delta G < 0$	$\Delta G > 0$
La reacción es espontánea	La reacción es no espontánea
Reacción que favorece la formación de productos	Reacción que favorece la formación de reactivos
La reacción posterior es favorecida	La reacción inversa es favorecida

El contenido de energía libre de un sistema depende de la temperatura y la presión (y en mezclas, de la concentración). El valor de ΔG para un proceso depende del estado y la concentración de las diversas sustancias que intervienen. También depende en forma notable de la temperatura, debido a que la ecuación $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ incluye la temperatura. Al igual que con otras magnitudes termodinámicas, se selecciona una serie de condiciones como estado de referencia estándar. El estado estándar de ΔG^0 es igual que el de ΔH^0; 1 atm y la temperatura especificada, de ordinario 25 °C (298 K). En el apéndice K aparecen tablas de los valores de la energía libre molar estándar de formación, ΔG^0_{f}, de muchas sustancias. Para los *elementos* en su estado estándar, $\Delta G^0_{\mathrm{f}} = 0$. Los valores de ΔG^0_{f} pueden utilizarse para calcular el cambio de energía libre estándar de una reacción a 298 K mediante la siguiente relación.

$$\Delta G^0_{\mathrm{rxn}} = \Sigma\, n\, \Delta G^0_{\mathrm{f\,productos}} - \Sigma\, n\, \Delta G^0_{\mathrm{f\,reactivos}} \qquad (\textit{sólo} \text{ a 1 atm y 298 K})$$

▶ Es común querer saber cuáles son más estables *en condiciones estándar*: si *los reactivos* o los *productos*.

El valor de $\Delta G^0_{\mathrm{rxn}}$ permite predecir la espontaneidad de una reacción hipotética en la cual la cantidad de moles de reactivos que aparecen en la ecuación balanceada, todos en condiciones estándar, se convierte por completo en la cantidad de moles de productos que aparecen en la ecuación balanceada, todos en condiciones estándar.

Debe recordarse que es ΔG, y no ΔG^0, el criterio general de espontaneidad. ΔG depende de la concentración de reactivos y productos de la mezcla. En muchas reacciones existe una *mezcla en equilibrio* de reactivos y productos que es más estable ya sea de todos los reactivos o todos los productos. En el capítulo 17 se estudiará el concepto de equilibrio y cómo calcular el valor de ΔG de mezclas.

Ejemplo 15.19 Espontaneidad de reacción

Alrededor del 99% del aire seco razonablemente sin contaminación se compone de moléculas diatómicas de nitrógeno y oxígeno; evalúe ΔG^0 de la siguiente reacción a 298 K utilizando los valores de ΔG^0_f del apéndice K. ¿Es la reacción espontánea?

$$N_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO(g) \qquad \text{(óxido nítrico)}$$

Estrategia

Las condiciones de reacción son 1 atm y 298 K, de modo que se pueden utilizar los valores tabulados del apéndice K de ΔG^0_f de cada sustancia para calcular ΔG^0_{rxn} de la ecuación precedente. El tratamiento de las unidades para el cálculo de ΔG^0 es igual al de ΔH^0 del ejemplo 15.9.

Respuesta

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$
ΔG^0_f, kJ/mol:	0	0	86.57

$$\Delta G^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta G^0_{f\ \text{productos}} - \Sigma\, n\, \Delta G^0_{f\ \text{reactivos}}$$

$$= 2\ \Delta G^0_{f\ NO(g)} - [\Delta G^0_{f\ N_2(g)} + \Delta G^0_{f\ O_2(g)}]$$

$$= 2(86.57) - [0 + 0]$$

$$\Delta G^0_{rxn} = +173.1 \text{ kJ/mol de rxn} \quad \text{para la reacción tal como esta escrita}$$

Como ΔG^0 es positivo, la reacción es no espontánea a 298 K en condiciones de estado estándar.

Ahora debe resolver el ejercicio 111.

▶ Para la reacción inversa a 298 K, $\Delta G^0_{rxn} = -173.1$ kJ/mol de rxn. Es favorable para la reacción directa (formación de productos), pero es muy lenta a temperatura ambiente; el NO que se forma en los motores de los automóviles se sigue oxidando con más rapidez y forma el peligroso NO_2, del cual se descompone para formar N_2 y O_2. La espontaneidad termodinámica no garantiza que un proceso tenga lugar a una velocidad observable; los óxidos de nitrógeno presentes en la atmosfera representan un grave problema ambiental.

El valor de ΔG^0 también puede calcularse mediante la ecuación

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 \qquad \text{(a } T \text{ y } P \text{ constantes)}$$

Esta ecuación se aplica estrictamente en condiciones estándar; sin embargo, ΔH^0 y ΔS^0 no suelen variar mucho con la temperatura, de modo que la ecuación puede emplearse de manera ordinaria para *estimar* los cambios de energía libre a otras temperaturas.

Sugerencia para resolver problemas Algunas trampas comunes en el cálculo de ΔG^0_{rxn}

Ponga atención en estos puntos cuando realice cálculos donde intervenga ΔG^0:

1. El cálculo de ΔG^0_{rxn} a partir de datos tabulados de ΔG^0_f *sólo* tiene validez si la reacción es a 25 °C (298 K) y una atmosfera.
2. Cuando se utilice la ecuación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$, los cálculos deben efectuarse con la temperatura en kelvins.
3. El término de energía de ΔS^0 suele darse en joules, en tanto que en ΔH^0 suele darse en kilojoules. Recuerde convertir una de esas unidades para que éstas sean coherentes antes de combinarlas.

Ejemplo 15.20 Espontaneidad de reacción

Efectúe la misma determinación del ejemplo 15.19, sólo que ahora utilice el calor de formación y la entropía absoluta en lugar de la energía libre de formación.

Estrategia

Primero se calculan ΔG^0_{rxn} y ΔS^0_{rxn}, luego se utiliza la relación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$ para evaluar el cambio de energía libre en condiciones de estado estándar a 298 K.

Respuesta

Los valores que se obtienen del apéndice K son

	$N_2(g)$	$O_2(g)$	$NO(g)$
ΔH^0_f, kJ/mol:	0	0	90.25
S^0, J/mol · K:	191.5	205.0	210.7

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\,productos} - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\,reactivos}$$
$$= 2\,\Delta H^0_{f\,NO(g)} - [\Delta H^0_{f\,N_2(g)} + \Delta H^0_{f\,O_2(g)}]$$
$$= [2(90.25) - (0 + 0)] = 180.5 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta S^0_{rxn} = \Sigma\, n\, S^0_{productos} - \Sigma\, n\, S^0_{reactivos}$$
$$= 2S^0_{NO(g)} - [S^0_{N_2(g)} + S^0_{O_2(g)}]$$
$$= [2(210.7) - (191.5 + 205.0)] = 24.9 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 0.0249 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$$

ANALICE

Como con todos los cálculos de ΔG, recuerde usar las mismas unidades de energía en ΔS y ΔH, ya sea con J o kJ.

Ahora se utiliza la relación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$, con $T = 298$ K, para calcular el cambio de energía libre en condiciones de estado estándares a 298 K.

$$\Delta G^0_{rxn} = \Delta H^0_{rxn} - T\,\Delta S^0_{rxn}$$
$$= 180.5 \text{ kJ/mol} - (298 \text{ K})(0.0249 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K})$$
$$= 180.5 \text{ kJ/mol} - 7.42 \text{ kJ/mol}$$

$\Delta G^0_{rxn} = +173.1$ kJ/mol de rxn, el mismo valor que se obtuvo en el ejemplo 15.19.

Ahora debe resolver el ejercicio 113.

15.17 Dependencia de la espontaneidad de la temperatura

Los métodos que se desarrollaron en la sección 15.16 también pueden utilizarse para estimar la temperatura a la cual un proceso se encuentra en equilibrio. Cuando un sistema está en equilibrio, $\Delta G = 0$; por lo tanto,

$$\Delta G_{rxn} = \Delta H_{rxn} - T\,\Delta S_{rxn} \quad \text{o} \quad 0 = \Delta H_{rxn} - T\,\Delta S_{rxn}$$

de modo que

$$\Delta H_{rxn} = T\,\Delta S_{rxn} \quad \text{o} \quad T = \frac{\Delta H_{rxn}}{\Delta S_{rxn}} \quad \text{(en equilibrio)}$$

► En realidad, tanto ΔH^0_{rxn} como ΔS^0_{rxn} varían con la temperatura, pero en general no lo suficiente como para introducir errores importantes en cambios modestos de temperatura; por otra parte, el valor de ΔG^0_{rxn} depende en forma notable de la temperatura.

Ejemplo 15.21 Estimación del punto de ebullición

Utilice los datos termodinámicos del apéndice K para estimar el punto de ebullición del bromo, Br_2. Suponga que ΔH y ΔS no cambian con la temperatura.

Estrategia

El proceso que va a considerarse es $Br_2\,(\ell) \longrightarrow Br_2\,(g)$

Por definición, el punto de ebullición estándar de un líquido es la temperatura a la cual el líquido puro y el gas puro coexisten en equilibrio a 1 atm; por lo tanto, $\Delta G = 0$. Se supone que $\Delta H_{rxn} = \Delta H^0_{rxn}$ y que $\Delta S_{rxn} = \Delta S^0_{rxn}$; estas dos magnitudes pueden evaluarse sustituyéndolas en $\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$ y luego despejando T, que hace $\Delta G = 0$.

Respuesta

Los valores que se necesitan (apéndice K) son:

	$Br_2(\ell)$	$Br_2(g)$
ΔH^0_f, kJ/mol:	0	30.91
S^0, J/mol · K:	152.2	245.4

$$\Delta H_{rxn} = \Delta H^0_{f\,Br_2(g)} - \Delta H^0_{f\,Br_2(\ell)}$$
$$= 30.91 - 0 = 30.91 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta S_{rxn} = S^0_{Br_2(g)} - S^0_{Br_2(\ell)}$$
$$= (245.4 - 152.2) = 93.2 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0.0932 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}$$

NALICE

Recuerde usar las mismas unidades de energía en ΔS^0 y ΔH^0.

Ahora puede despejarse la temperatura a la cual el sistema está en equilibrio; esto es, el punto de ebullición del Br_2.

$$\Delta G_{rxn} = \Delta H_{rxn} - T\,\Delta S_{rxn} = 0 \quad \text{así que} \quad \Delta H_{rxn} = T\,\Delta S_{rxn}$$

$$T = \frac{\Delta H_{rxn}}{\Delta S_{rxn}} = \frac{30.91 \text{ kJ/mol}}{0.0932 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K}} = 332 \text{ K } (59\ °\text{C})$$

Ésta es la temperatura a la cual el sistema se encuentra en equilibrio (el punto de ebullición del Br_2). El valor que aparece en los manuales de química y física es de 58.78 °C.

Ahora debe resolver el ejercicio 122.

El cambio de energía libre y la espontaneidad de una reacción dependen de los cambios tanto de entalpía como de entropía. Tanto ΔH como ΔS pueden ser positivos o negativos; por lo tanto, las reacciones pueden agruparse en cuatro tipos respecto de la espontaneidad (figura 15.21).

$\Delta G = \Delta H - T\,\Delta S$		(temperatura y presión constantes)
1. $\Delta H = -$ (favorable)	$\Delta S = +$ (favorable)	Las reacciones favorecen la formación de productos a todas las temperaturas (espontáneas)
2. $\Delta H = -$ (favorable)	$\Delta S = -$ (desfavorable)	Las reacciones se vuelven favorables a la formación de productos debajo de una temperatura definida
3. $\Delta H = +$ (desfavorable)	$\Delta S = +$ (favorable)	Las reacciones se vuelven favorables a la formación de productos arriba de una temperatura definida
4. $\Delta H = +$ (desfavorable)	$\Delta S = -$ (desfavorable)	Las reacciones favorecen la formación de reactivos a todas las temperaturas

Cuando ΔH y ΔS tienen signo opuesto (tipos 1 y 4) actúan en la misma dirección, de suerte que el cambio espontáneo no depende de la temperatura. Cuando ΔH y ΔS tienen el mismo signo (tipos 2 y 3) sus efectos son contrarios, de modo que los cambios de temperatura pueden causar que domine uno u otro factor, y la espontaneidad depende de la temperatura. En el tipo 2, la disminución de la temperatura reduce la importancia del término *desfavorable* $T\,\Delta S$, de modo que se favorece la reacción directa (formación de productos) a baja temperatura. En el tipo 3, el aumento de temperatura incrementa la importancia del término *favorable* $T\,\Delta S$, así que se favorece la reacción directa (formación de productos) a temperaturas elevadas.

La temperatura a la cual $\Delta G^0_{rxn} = 0$ es el límite de temperatura de la espontaneidad. El signo de ΔS^0_{rxn} indica si la reacción es espontánea *debajo* o *arriba* de este límite (tabla 15.7). Mediante el cálculo de ΔH^0_{rxn} y ΔS^0_{rxn} a partir de datos tabulados puede estimarse el intervalo de temperatura en el cual una reacción química de los tipos 2 o 3 es espontánea.

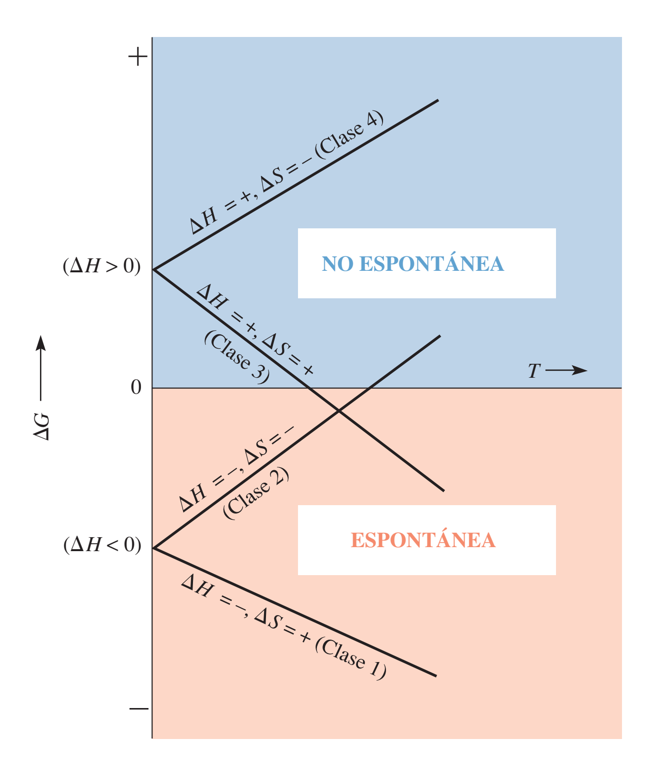


Figura 15.21 Representación gráfica de la dependencia de ΔG y la espontaneidad de la temperatura de los cuatro tipos de reacciones mencionados en el texto y en la tabla 15.7.

Tabla 15.7 Tipos termodinámicos de reacciones

Clase	Ejemplos	ΔH (kJ/mol)	ΔS (J/mol · K)	Rango de temperatura de espontaneidad
1	$2H_2O_2(\ell) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g)$	−196	+126	Todas las temperaturas
	$H_2(g) + Br_2(\ell) \longrightarrow 2HBr(g)$	−72.8	+114	Todas las temperaturas
2	$NH_3(g) + HCl(g) \longrightarrow NH_4Cl(s)$	−176	−285	Temperaturas más bajas (< 619 K)
	$2H_2S(g) + SO_2(g) \longrightarrow 3S(s) + 2H_2O(\ell)$	−233	−424	Temperaturas más bajas (< 550 K)
3	$NH_4Cl(s) \longrightarrow NH_3(g) + HCl(g)$	+176	+285	Temperaturas más altas (> 619 K)
	$CCl_4(\ell) \longrightarrow$ C(grafito) $+ 2Cl_2(g)$	+135	+235	Temperaturas más altas (> 574 K)
4	$2H_2O(\ell) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O_2(\ell)$	+196	−126	No espontánea, todas las temperaturas
	$3O_2(g) \longrightarrow 2O_3(g)$	+285	−137	No espontánea, todas las temperaturas

Ejemplo 15.22 Intervalo de temperatura de la espontaneidad

El sulfuro de mercurio(II) es un mineral rojo oscuro llamado cinabrio; el mercurio metálico se obtiene por tostado del sulfuro en una cantidad limitada de aire. Estime el intervalo de temperatura en el cual la reacción es favorece la formación de productos.

$$HgS(s) + O_2(g) \longrightarrow Hg(\ell) + SO_2(g)$$

Estrategia

Se calculan ΔH^0_{rxn} y ΔS^0_{rxn} y se supone que su valor es independiente de la temperatura. Cada uno de estos valores nos permite evaluar su contribución a la espontaneidad.

Respuesta

Del apéndice K:

	$HgS(s)$	O_2	$Hg(\ell)$	$SO_2(g)$
ΔH_f^0, kJ/mol:	−58.2	0	0	−296.8
S^0, J/mol · K:	82.4	205.0	76.0	248.1

$$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_{f\,Hg(\ell)} + \Delta H^0_{f\,SO_2(g)} - [\Delta H^0_{f\,HgS(s)} + \Delta H^0_{f\,O_2(g)}]$$
$$= 0 - 296.8 \qquad - [-58.2 + 0] = -238.6 \text{ kJ/mol}$$
$$\Delta S^0_{rxn} = S^0_{Hg(\ell)} + S^0_{SO_2(g)} - [S^0_{HgS(s)} + S^0_{O_2(g)}]$$
$$= 76.02 + 248.1 - [82.4 + 205.0] = +36.7 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Cuando ΔH^0_{rxn} es negativo (favorece la espontaneidad) y ΔS^0_{rxn} es positivo (favorece la espontaneidad), la reacción debe ser espontánea (formación de productos) a todas las temperaturas; por lo tanto, la reacción inversa es no espontánea a todas las temperaturas.

El hecho de que una reacción sea espontánea a todas las temperaturas no significa que la reacción ocurra con rapidez suficiente a todas las temperaturas para ser de utilidad. De hecho, el $Hg(\ell)$ puede obtenerse a partir de $HgS(s)$ mediante esta reacción con rapidez razonable sólo a temperatura elevada.

© Charles D. Winters

El calentamiento de HgS rojo en aire produce Hg líquido; el SO_2 gaseoso se escapa. El cinabrio, una mena importante del mercurio, se compone de HgS.

ANALICE

Cuando ΔH^0 y ΔS^0 son *favorables*, se sabe que sin cálculos posteriores ΔG^0 debe ser negativo y la reacción debe ser *espontánea (favorece la formación de productos)* a todas las temperaturas. Cuando ΔH^0 y ΔS^0 son *desfavorables*, se sabe que sin cálculos posteriores ΔG^0 debe ser positivo y la reacción debe ser *no espontánea (favorece la formación de reactivos)* a todas las temperaturas.

Ejemplo 15.23 Intervalo de temperatura de la espontaneidad

Estime el intervalo de temperatura para el cual la siguiente reacción favorece la formación de productos.

$$SiO_2(s) + 2C(\text{grafito}) + 2Cl_2(g) \longrightarrow SiCl_4(g) + 2CO(g)$$

Estrategia

Cuando se procede como en el ejemplo 15.22, se encuentra que ΔS^0_{rxn} es favorable a la espontaneidad, en tanto que ΔH^0_{rxn} es desfavorable; por lo tanto, se sabe que la reacción se vuelve favorable para formar productos *arriba* de cierta temperatura. Puede establecerse que ΔG^0 es igual a cero en la ecuación $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\,\Delta S^0$ y despejar la temperatura a la cual el sistema está *en equilibrio*; ésta representa la temperatura arriba de la cual la reacción directa es favorable a la formación de productos.

Respuesta

Del apéndice K:

	$SiO_2(s)$	C(grafito)	$Cl_2(g)$	$SiCl_4(g)$	$CO(g)$
ΔH_f^0, kJ/mol:	−910.9	0	0	−657.0	−110.5
S^0, J/mol · K:	41.84	5.740	223.0	330.6	197.6

$$\Delta H^0_{rxn} = [\Delta H^0_{f\,SiCl_4(g)} + 2\,\Delta H^0_{f\,CO(g)}] - [\Delta H^0_{f\,SiO_2(s)} + 2\Delta H^0_{f\,C(grafito)} + 2\Delta H^0_{f\,Cl_2(g)}]$$
$$= [(-657.0) + 2(-110.5)] - [(-910.9) + 2(0) + 2(0)]$$
$$= +32.9 \text{ kJ/mol (desfavorable a la espontaneidad)}$$
$$\Delta S^0_{rxn} = \Delta S^0_{SiCl_4(g)} + 2S^0_{CO(g)} - [\Delta S^0_{SiO_s(s)} + 2S^0_{C(grafito)} + 2S^0_{Cl_2(g)}]$$
$$= [330.6 + 2(197.6)] - [41.84 + 2(5.740) + 2(223.0)]$$
$$= 226.5 \text{ J/mol} \cdot \text{K} = 0.2265 \text{ kJ/mol} \cdot \text{K (favorable a la espontaneidad)}$$

A la temperatura en la cual $\Delta G^0 = 0$, ni la reacción directa ni la inversa son favorables y el sistema está en equilibrio. Ahora se calcula la temperatura a la cual $\Delta G^0 = 0$.

$$0 = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

$$\Delta H^0 = T\,\Delta S^0$$

$$T = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0} = \frac{+32.9 \text{ kJ/mol}}{+0.2265 \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}} = 145 \text{ K}$$

A temperaturas arriba de 145 K, el término $T\,\Delta S^0$ sería mayor ($-T\,\Delta S^0$ sería más negativo) que el término ΔH^0, lo cual haría que ΔG^0 fuera negativo; por lo tanto, la reacción (formación de productos) sería espontánea arriba de 145 K. A temperaturas debajo de 145 K, el término $T\,\Delta S^0$ sería menor que el término ΔH^0, lo cual haría que ΔG^0 fuera positivo; por lo tanto, la reacción sería no espontánea debajo de 145 K.

Sin embargo, 145 K (−128 °C) es una temperatura muy baja y, para fines prácticos, la reacción directa sería favorable casi a cualquier temperatura baja. En la práctica ésta se lleva a cabo entre 800 °C y 1000 °C debido a la mayor rapidez de reacción a estas temperaturas elevadas. Esto proporciona una rapidez útil y económica para fabricar $SiCl_4$, un producto químico industrial muy importante.

Ahora debe resolver los ejercicios 116 y 120.

TÉRMINOS CLAVE

Alrededores Todo lo que rodea al sistema.

Bomba calorimétrica Dispositivo que se emplea para medir la transferencia de calor entre el sistema y los alrededores a volumen constante.

Calor de formación Véase *Entalpía estándar de formación*.

Calorímetro Dispositivo para medir la transferencia de calor que acompaña a un cambio químico o físico.

Cambio de energía libre de Gibbs, ΔG^0 Indicador de la espontaneidad de un proceso a T y P constantes. Si ΔG^0 es negativo, el proceso favorece la reacción directa (espontánea, formación de productos). Si ΔG^0 es positivo, el proceso favorece la reacción inversa (no espontánea, formación de reactivos).

Cambio de entalpía, ΔH Cantidad de calor que se transfiere hacia o desde un sistema conforme está experimentando un cambio químico o físico a temperatura y presión constantes.

Cambio de entalpía estándar, ΔH^0 Cambio de entalpía en el que las moles de reactivos especificados en la ecuación química balanceada, todos en su estado estándar, se convierten por completo en las moles de productos especificados, todos en su estado estándar.

Cambio de entropía estándar, ΔS^0 Cambio de entropía en el que las moles de reactivos especificados en la ecuación química balanceada, todos en su estado estándar, se convierten por completo en las moles de productos especificados, todos en su estado estándar.

Cambio espontáneo Cambio para el cual el conjunto de productos es más estable que el conjunto de reactivos bajo ciertas condiciones, también conocido como *cambio que favorece la formación de productos*.

Cambio no espontáneo Cambio para el cual el conjunto de reactivos es más estable que el conjunto de productos bajo ciertas condiciones, también conocido como *cambio que favorece la formación de reactivos*.

Cambio que favorece la formación de productos Véase *Cambio espontáneo*.

Cambio que favorece la formación de reactivos Véase *Cambio no espontáneo*.

Dispersión de la energía Grado en el que la energía total de un sistema puede distribuirse entre sus partículas.

Dispersión de la materia Grado en el que las partículas de una muestra pueden distribuirse en el espacio; también se le llama *desorden*.

Ecuación termoquímica Ecuación química balanceada junto con una designación del valor correspondiente de ΔH_{rxn}. En ocasiones se usa con los cambios de otras magnitudes termodinámicas.

Energía cinética Energía del movimiento. La energía cinética de un objeto es igual a la mitad de su masa multiplicada por el cuadrado de su velocidad.

Energía de enlace Cantidad de energía que se necesita para romper una mol de enlaces de una sustancia gaseosa para formar productos gaseosos a la misma temperatura y presión.

Energía interna, E Todas las formas de energía asociadas con una cantidad específica de sustancia.

Energía libre de Gibbs, G Función de estado termodinámica de un sistema que indica la cantidad de energía disponible del sistema para realizar trabajo útil a T y P constantes. Se define como $G = H - TS$; también se conoce como *energía libre*.

Energía potencial Energía que posee un sistema u objeto en virtud de su posición o composición.

Entalpía estándar de formación, ΔH^0_f (de una sustancia) Cambio de entalpía para la formación de una mol de sustancia en un estado específico a partir de sus elementos en su estado estándar; también recibe el nombre de *calor estándar de formación* o sólo *calor de formación*.

Entropía, S Propiedad de estado termodinámica mediante la cual se mide la dispersión de la energía y la dispersión de la materia (desorden) de un sistema.

Entropía absoluta (de una sustancia) Entropía de una sustancia respecto de su entropía en una forma cristalina perfectamente ordenada a 0 K (donde la entropía es cero).

Entropía molar estándar, S^0 (de una sustancia) Entropía absoluta de una sustancia en su estado estándar a 298 K.

Equilibrio Estado de balance dinámico donde ni el proceso directo ni el proceso inverso son iguales y termodinámicamente favorables.

Estado estándar (de una sustancia) Véase *Estado termodinámico estándar de una sustancia.*

Estado termodinámico estándar de un sistema Serie de condiciones que especifican por completo todas las propiedades del sistema.

Estado termodinámico estándar de una sustancia Estado más estable de la sustancia a una atmosfera de presión y a cierta temperatura especificada (25 °C, a menos que se indique otra cosa). También conocido como *estado estándar (de una sustancia).*

Función de estado Variable que define el estado de un sistema. Función que es independiente de la trayectoria por la cual ocurre un proceso.

Ley de la conservación de la energía La energía no puede crearse ni destruirse en una reacción química o cambio físico; puede cambiar de una forma a otra. Véase *Primera ley de la termodinámica*.

Ley de Hess sobre la suma del calor El cambio de entalpía de una reacción es el mismo si ocurre en una o en varias etapas.

Mol de reacción (mol de rxn) Cantidad de reacción que corresponde a las moles de cada sustancia que aparecen en la ecuación balanceada.

Primera ley de la termodinámica La cantidad total de energía del universo es constante (también se conoce con el nombre de ley de la conservación de la energía): la energía no se crea ni se destruye en reacciones químicas y cambios físicos ordinarios.

Proceso endotérmico Proceso en el que se absorbe calor.

Proceso exotérmico Proceso en el que se desprende calor.

Segunda ley de la termodinámica El universo tiende a un estado de mayor desorden en procesos espontáneos.

Sistema Sustancias de interés en un proceso; parte del universo que se está investigando.

Tercera ley de la termodinámica La entropía de una sustancia hipotética pura, cristalina y perfecta es cero en el cero de temperatura absoluta.

Termodinámica Estudio de la transferencia de energía que acompaña a los procesos químicos y físicos.

Termoquímica Observación, medición y predicción de los cambios de energía tanto de cambios físicos como de reacciones químicas.

Trabajo Aplicación de una fuerza a través de una distancia; en cambios físicos o reacciones químicas a presión externa constante, el trabajo que se realiza sobre el sistema es $-P\Delta V$; en reacciones químicas que comprenden gases, el trabajo realizado sobre el sistema puede expresarse como $-(\Delta n)RT$.

Trabajo presión-volumen Trabajo que realiza un gas cuando se expande contra una presión externa, o trabajo que se realiza sobre un sistema cuando los gases se comprimen o consumen en presencia de una presión externa.

Universo El sistema más los alrededores.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

Conceptos generales

1. Establezca con precisión el significado de los términos siguientes; si necesita, repase estos conceptos en el capítulo 1. *a*) energía, *b*) energía cinética, *c*) energía potencial, *d*) joule.
2. Establezca con precisión el significado de los términos siguientes; si necesita, repase estos conceptos en el capítulo 1. *a*) calor, *b*) temperatura, *c*) sistema, *d*) alrededores, *e*) estado termodinámico del sistema, *f*) trabajo.
3. *a*) Dé un ejemplo de conversión de calor a trabajo. *b*) Dé un ejemplo de conversión de trabajo a calor.
4. *a*) Dé un ejemplo de calor que se libera de un sistema. *b*) Dé un ejemplo de trabajo que se realiza sobre un sistema.
5. *a*) Dé un ejemplo de calor que se está agregando a un sistema. *b*) Dé un ejemplo de trabajo que realiza el sistema.
6. Indique la diferencia entre procesos exotérmicos y endotérmicos; si se sabe que una reacción es endotérmica

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

en una dirección, ¿qué puede decirse sobre la reacción en dirección inversa?

7. Según la primera ley de la termodinámica, la cantidad de energía total del universo es constante; entonces, ¿por qué se dice que se está experimentando una declinación del suministro de energía?

8. Utilice la primera ley de la termodinámica para explicar lo que ocurre cuando se enciende una lámpara incandescente.

9. Defina entalpía y dé un ejemplo de una reacción que tenga un cambio de entalpía negativo.

10. ¿Cuáles de los siguientes ejemplos son funciones de estado? *a*) su saldo bancario, *b*) la masa de un caramelo, *c*) su peso, *d*) el calor que se pierde al sudar cuando se asciende una montaña por un camino ya establecido.

11. ¿Qué es una función de estado? ¿La ley de Hess sería una ley si la entalpía no fuera función de estado?

Entalpía y cambios de entalpía

12. *a*) Indique la diferencia entre ΔH y ΔH^0 de una reacción. *b*) Indique la diferencia entre ΔH^0_{rxn} y ΔH^0_f.

13. Una reacción se caracteriza por $\Delta H^0_{rxn} = +450$ kJ/mol. ¿La mezcla de reacción absorbe calor de los alrededores o libera calor hacia ellos?

14. En las siguientes reacciones *a*) ¿aumenta o disminuye la entalpía?; *b*) ¿Es $H_{reactivos} > H_{productos}$ o $H_{productos} > H_{reactivos}$? *c*) ¿Es ΔH positivo o negativo?
i) $Al_2O_3(s) \longrightarrow 2Al(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$ (endotérmica)
ii) $Sn(s) + Cl_2(g) \longrightarrow SnCl_2(s)$ (exotérmica)

15. *a*) La combustión de 0.0222 g de vapor de isooctano $C_8H_{18}(g)$ causó un aumento de temperatura de un calorímetro de 0.400 °C. La capacidad calorífica del calorímetro y el agua juntos es de 2.48 kJ/ °C; calcule el calor molar de combustión del isooctano.

$$C_8H_{18}(g) + 12\tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow 8CO_2(g) + 9H_2O(\ell)$$

b) ¿Cuántos gramos de $C_8H_{18}(g)$ deben quemarse para obtener 495 kJ de energía calorífica?

16. El metanol, CH_3OH, es un combustible eficiente con un índice de octano elevado que puede obtenerse a partir de la hulla e hidrógeno.

$$CH_3OH(g) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \qquad \Delta H = -764 \text{ kJ/mol de rxn}$$

a) Encuentre el calor que se desprende cuando 115.0 g de $CH_3OH(g)$ se queman en exceso de oxígeno. *b*) ¿Qué masa de O_2 se consume cuando se desprenden 925 kJ de calor?

17. ¿Cuánto calor se libera cuando 0.113 moles de sodio reaccionan con exceso de agua según la siguiente reacción?

$$2Na(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow H_2(g) + 2NaOH(ac) \qquad \Delta H = -368 \text{ kJ/mol de rxn}$$

18. ¿Qué ΔH tiene la reacción

$$PbO(s) + C(s) \longrightarrow Pb(s) + CO(g)$$

si deben suministrarse 5.95 kJ para convertir 13.43 g de óxido de plomo(II) a plomo?

19. De los datos del apéndice K, determine la forma que representa el estado estándar para cada uno de los siguientes elementos: yodo, oxígeno y azufre.

20. ¿Por qué es diferente la entalpía molar de formación estándar, ΔH^0_f, del agua líquida de la ΔH^0_f del vapor de agua, ambas a 25 °C? ¿Cuál reacción de formación es más exotérmica? ¿Su respuesta indica que $H_2O(\ell)$ tiene mayor o menor entalpía que el $H_2O(g)$?

21. La metilhidracina se quema con tetróxido de dinitrógeno en los motores de control de vuelo de vehículos espaciales.

$$CH_6N_2(\ell) + \tfrac{5}{4}N_2O_4(\ell) \longrightarrow CO_2(g) + 3H_2O(\ell) + \tfrac{9}{4}N_2(g)$$

Las dos sustancias se encienden al contacto en forma instantánea produciendo una temperatura de llama de 3000 K; la energía que liberan 0.100 g de CH_6N_2 a presión atmosférica constante luego de que los productos se enfrían a 25 °C es de 750 J. *a*) Calcule ΔH de la reacción como está escrita. *b*) ¿Cuántos kilojoules se desprenden cuando se producen 87.5 g de N_2?

© NASA

Vehículo espacial

22. ¿Cuál es más exotérmica: la combustión de una mol de metano para formar $CO_2(g)$ y agua líquida o la combustión de una mol de metano para formar $CO_2(g)$ y vapor de agua? ¿Por qué? (No es necesario hacer cálculos.)

23. ¿Cuál es más exotérmica, la combustión de una mol de benceno gaseoso, C_6H_6, o la combustión de una mol de benceno líquido? ¿Por qué? (No es necesario hacer cálculos.)

Ecuaciones termoquímicas, ΔH^0_f y ley de Hess

24. Explique el significado de la frase “estado termodinámico estándar de una sustancia”.

25. Explique el significado de la frase “entalpía estándar de formación”; dé un ejemplo.

26. Con los datos del apéndice K, determine la forma que representa el estado estándar de los siguientes elementos: *a*) cloro, *b*) cromo, *c*) bromo, *d*) yodo, *e*) azufre, *f*) nitrógeno.

27. Con los datos del apéndice K, determine la forma que representa el estado estándar de los siguientes elementos: *a*) oxígeno, *b*) carbono, *c*) fósforo, *d*) rubidio, *e*) mercurio, *f*) estaño.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

28. Escriba la ecuación química balanceada cuyo valor de ΔH^0_{rxn} sea igual al de ΔH^0_f para las siguientes sustancias: *a*) hidróxido de calcio, $Ca(OH)_2(s)$; *b*) benceno, $C_6H_6(\ell)$; *c*) bicarbonato de sodio, $NaHCO_3(s)$; *d*) fluoruro de calcio, $CaF_2(s)$; *e*) fosfina, $PH_3(g)$; *f*) propano, $C_3H_8(g)$; *g*) azufre atómico, S(g); *h*) agua $H_2O(\ell)$.

29. Escriba la ecuación química balanceada para la formación de una mol para cada una de las siguientes sustancias a partir de sus elementos en estado estándar (la ecuación cuyo valor de ΔH^0_{rxn} sea igual al de ΔH^0_f): *a*) peróxido de hidrógeno, $H_2O_2(\ell)$; *b*) fluoruro de calcio, $CaF_2(s)$; *c*) hidróxido de rutenio (III), $Ru(OH)_3(s)$.

30. ▲ Se queman 3.47 g de litio en exceso de oxígeno a presión atmosférica constante para dar Li_2O. A continuación, la mezcla de reacción se lleva a 25 °C. En este proceso se desprenden 146 kJ de calor. ¿Cuál es la entalpía molar de formación estándar del Li_2O?

31. ▲ Se queman 7.20 g de magnesio en exceso de nitrógeno a presión atmosférica constante para dar Mg_3N_2. A continuación, la mezcla de reacción se lleva a 25 °C. En este proceso se desprenden 68.35 kJ de calor. ¿Cuál es la entalpía molar de formación estándar del Mg_3N_2?

32. Mediante las entalpías de reacción siguientes,

$$4HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + 2Cl_2(g) \quad \Delta H = -202.4 \text{ kJ/mol de rxn}$$

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow HF(\ell) \quad \Delta H = -600.0 \text{ kJ/mol de rxn}$$

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(\ell) \quad \Delta H = -285.8 \text{ kJ/mol de rxn}$$

calcule

ΔH_{rxn} for $2HCl(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(\ell) + Cl_2(g)$.

33. Mediante las entalpías de reacción siguientes,

$$CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g) \quad \Delta H = -178.1 \text{ kJ/mol de rxn}$$

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \quad \Delta H = -65.3 \text{ kJ/mol de rxn}$$

$$Ca(OH)_2(s) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \quad \Delta H = -16.2 \text{ kJ/mol de rxn}$$

calcule ΔH_{rxn}

$$Ca^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) + CO_2(g) \longrightarrow CaCO_3(s) + H_2O(\ell)$$

34. Dado que

$$S(s) + O_2(g) \longrightarrow SO_2(g) \quad \Delta H = -296.8 \text{ kJ/mol}$$

$$S(s) + \tfrac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow SO_3(g) \quad \Delta H = -395.6 \text{ kJ/mol}$$

determine el cambio de entalpía de la reacción de descomposición

$$2SO_3(g) \longrightarrow 2SO_2(g) + O_2(g)$$

35. Evalúe ΔH^0_{rxn} para la reacción debajo de 25 °C utilizando el calor de formación.

	$Fe_3O_4(s)$	$+ CO(g)$	$\longrightarrow 3FeO(s)$	$+ CO_2(g)$
ΔH^0_f, kJ/mol:	−1118	−110.5	−272	−393.5

36. Dado que

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell) \quad \Delta H = -571.6 \text{ kJ/mol}$$

$$C_3H_4(g) + 4O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \quad \Delta H = -1937 \text{ kJ/mol}$$

$$C_3H_8(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(\ell) \quad \Delta H = -2220. \text{ kJ/mol}$$

determine el calor de la reacción de hidrogenación

$$C_3H_4(g) + 2H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$$

37. Determine el calor de formación del peróxido de hidrógeno líquido a 25 °C a partir de las siguientes ecuaciones termoquímicas.

$$H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H^0 = -241.82 \text{ kJ/mol}$$

$$2H(g) + O(g) \longrightarrow H_2O(g) \quad \Delta H^0 = -926.92 \text{ kJ/mol}$$

$$2H(g) + 2O(g) \longrightarrow H_2O_2(g) \quad \Delta H^0 = -1070.60 \text{ kJ/mol}$$

$$2O(g) \longrightarrow O_2(g) \quad \Delta H^0 = -498.34 \text{ kJ/mol}$$

$$H_2O_2(\ell) \longrightarrow H_2O_2(g) \quad \Delta H^0 = 51.46 \text{ kJ/mol}$$

38. Utilice los datos del apéndice K para calcular la entalpía de reacción de

a) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(\ell)$
b) $2FeS_2(s) + \tfrac{11}{2}O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + 4SO_2(g)$
c) $SiO_2(s) + 3C(\text{grafito}) \longrightarrow SiC(s) + 2CO(g)$

39. Repita el ejercicio 38 para

a) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
b) $2HI(g) + F_2(g) \longrightarrow 2HF(g) + I_2(s)$
c) $SF_6(g) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow 6HF(g) + SO_3(g)$

40. La máquina de combustión interna utiliza el calor que se genera al quemar un combustible. El propano, $C_3H_8(g)$, a veces se emplea como combustible. La gasolina es el combustible de uso más común. Suponga que la gasolina es octano puro, $C_8H_{18}(\ell)$, y el combustible y el oxígeno se convierten por completo en $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$; para cada combustible, determine el calor que se desprende por gramo de combustible que se quema.

41. Escriba la ecuación balanceada para la combustión completa (en exceso de O_2) de queroseno. Suponga que el queroseno es $C_{10}H_{22}(\ell)$ y que los productos son $CO_2(g)$ y

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

$H_2O(\ell)$. Calcule ΔH^0_{rxn} a 25 °C para esta reacción.
ΔH^0_f $C_{10}H_{22}(\ell) = -249.6$ kJ/mol
ΔH^0_f $CO_2(g) = -393.5$ kJ/mol
ΔH^0_f $H_2O(\ell) = -285.8$ kJ/mol

42. La reacción de la termita, que se emplea para soldar hierro, es la reacción del Fe_3O_4 con Al.

$$8Al(s) + 3Fe_3O_4(s) \longrightarrow 4Al_2O_3(s) + 9Fe(s) \qquad \Delta H^0 = -3350.\ \text{kJ/mol de rxn}$$

Debido a que esta gran cantidad de calor no puede disiparse con rapidez hacia los alrededores, la masa de reacción puede alcanzar temperaturas cercanas a 3000 °C. ¿Cuánto calor se desprende en la reacción de 27.6 g de Al con 69.12 g de Fe_3O_4?

© Charles D. Winters

Reacción de la termita

43. Cuando un soldador emplea un soplete de acetileno, la combustión de éste libera el calor intenso que se necesita para soldar metales. La ecuación de esta reacción de combustión es

$$2C_2H_2(g) + 5O_2(g) \longrightarrow 4CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

El calor de combustión del acetileno es de −1255.5 kJ/mol de C_2H_2. ¿Cuánto calor se libera cuando se queman 1.731 kg de C_2H_2?

44. ▲ Escriba ecuaciones balanceadas para la oxidación de la sacarosa (un hidrocarburo) y la triestearina (grasa). Suponga que cada una reacciona con $O_2(g)$ produciendo $CO_2(g)$ y $H_2O(g)$

Sacarosa, $C_{12}H_{22}O_{11}$

$$\begin{array}{l} H_2C{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_{16}CH_3 \\ \;| \\ H_2C{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_{16}CH_3 \\ \;| \\ H_2C{-}O{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}(CH_2)_{16}CH_3 \end{array}$$

Triestearina, $C_{57}H_{110}O_6$

Utilice las energías de enlace tabuladas para estimar ΔH^0_{rxn} para cada reacción en kJ/mol (ignore los cambios de fase). Convierta a kJ/g y kcal/g. ¿Cuál tiene una densidad de energía mayor?

45. El gas natural es principalmente metano, $CH_4(g)$; suponga que la gasolina es octano, $C_8H_{18}(\ell)$, y que el queroseno es $C_{10}H_{22}(\ell)$. *a*) Escriba las ecuaciones balanceadas de la combustión de estos hidrocarburos en exceso de oxígeno. Los productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(\ell)$. *b*) Calcule a 25 °C para cada reacción de combustión. El ΔH^0_f del $C_{10}H_{22}$ es de −300.9 kJ/mol. *c*) Cuando se queman en condiciones estándar, ¿cuál de estos tres combustibles genera más calor por mol? *d)* Cuando se queman en condiciones estándar, ¿cuál de los tres producirá más calor por gramo?

Energía de enlace

46. *a)* ¿Cuánto calor se desprende o se absorbe en una *reacción en fase gaseosa* en relación con la energía de enlace de productos y reactivos? *b)* La ley de Hess establece que

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ productos} - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\ reactivos}$$

La relación entre ΔH^0_{rxn} y la energía de enlace de una reacción en fase gaseosa es
$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma$ energía de enlace$_{\text{reactivos}} - \Sigma$ energía de enlace$_{\text{productos}}$
En general, no es cierto que ΔH^0_f de una sustancia es igual al valor negativo de la suma de la energía de enlace de una sustancia. ¿Por qué?

47. *a*) Sugiera una razón sobre el hecho de que se requieren cantidades de energía distintas para eliminar de manera sucesiva los tres átomos de hidrógeno de una molécula de amoniaco a pesar de que todos los enlaces N—H del amoniaco son equivalentes. *b*) Sugiera por qué los enlaces N—H de compuestos diferentes del amoniaco, NH_3; metilamina, CH_3NH_2; y etilamina, $C_2H_5NH_2$, poseen energía de enlace ligeramente distinta.

48. Utilice las energías de enlace tabuladas para estimar la entalpía de reacción de las siguientes reacciones en fase gaseosa.

a) $H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrH_2C{-}CH_2Br$
b) $H_2O_2 \longrightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$

49. Utilice las energías de enlace tabuladas para estimar la entalpía de reacción de las siguientes reacciones en fase gaseosa.

a) $N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$
b) $CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$
c) $CO + H_2O \longrightarrow CO_2 + H_2$

50. Utilice los valores de energía de enlace de la tabla 15.2 para estimar del calor de reacción de

$$Cl{-}\underset{F}{\underset{|}{\overset{Cl}{\overset{|}{C}}}}{-}F(g) + F{-}F(g) \longrightarrow F{-}\underset{F}{\underset{|}{\overset{F}{\overset{|}{C}}}}{-}F(g) + Cl{-}Cl(g)$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

51. Estime ΔH de combustión de una mol de butano utilizando las energías de enlace de las tablas 15.2 y 15.3.

$$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{H(g)} + \tfrac{13}{2}\text{O}{=}\text{O(g)} \longrightarrow$$

52. *a*) Mediante las energías de enlace de la tabla 15.2, estime el calor de formación de HCl(g) y HF(g). *b*) Compare sus respuestas con el calor estándar de formación del apéndice K.

53. *a*) Mediante las energías de enlace de la tabla 15.2, estime el calor de formación del H_2O(g) y O_3(g). *b*) Compare sus respuestas con los calores estándar de formación del apéndice K.

54. Con los datos del apéndice K, calcule la energía de enlace promedio P—Cl en el PCl_3(g).

55. Con los datos del apéndice K, calcule la energía de enlace promedio P—H del PH_3(g).

56. Con los datos del apéndice K, calcule la energía de enlace promedio P—Cl en el PCl_5(g); compare su respuesta con el valor que calculó en el ejercicio 54.

57. ▲ El metano experimenta varias reacciones exotérmicas diferentes al reaccionar con cloro gaseoso y en una de ellas se forma cloroformo, $CHCl_3$(g).

$$CH_4(g) + 3Cl_2(g) \longrightarrow CHCl_3(g) + 3HCl(g)$$
$$\Delta H^0_{rxn} = -305.2 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Las energías de enlace promedio formal de enlaces son: C—H = 413 kJ; Cl—Cl = 242 kJ; H—Cl = 432 kJ. Use estos datos para calcular la energía de enlace promedio C—Cl en el cloroformo y compárela con el valor de la tabla 15.2.

58. ▲ La etilamina experimenta una disociación endotérmica en fase gaseosa para dar etileno (o eteno) y amoniaco.

$$\text{H}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\ddot{\text{N}}\text{H}_2 \xrightarrow{\text{calor}} \text{H}_2\text{C}{=}\text{CH}_2 + \text{:NH}_3$$
$$\Delta H^0_{rxn} = +53.6 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Se tienen las energías de enlace promedio por mol de enlaces: C—H = 413 kJ; C—C = 346 kJ; C═C = 602 kJ; N—H = 391 kJ. Calcule la energía de enlace C—N de la etilamina y compare su resultado con el valor de la tabla 15.2.

Calorimetría

59. ¿Qué es un calorímetro tipo vaso de café? ¿Cómo se obtiene información útil de los calorímetros de este tipo?

60. Un calorímetro contiene 75.0 g de agua a 16.95 °C. Dentro de éste se colocó una muestra de 93.3 g de hierro a 65.58 °C. La temperatura final del sistema fue de 19.68 °C. Calcule la capacidad calorífica del calorímetro. El calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C y el del hierro es de 0.444 J/g · °C.

61. ▲ Una estudiante desea determinar la capacidad calorífica de un calorímetro tipo vaso de café. Luego de que mezcla 100.0 g de agua a 58.5 °C con 100.0 g de agua que ya había en el calorímetro a 22.8 °C, la temperatura final del agua fue de 39.7 °C. *a*) Calcule la capacidad calorífica del calorímetro en J/ °C. Utilice 4.184 J/g · °C como el calor específico del agua. *b*) ¿Por qué es más útil expresar el valor en J/°C en lugar de las unidades de J/(g calorímetro · °C)?

62. Para determinar el calor específico de una muestra de metal, se empleó un calorímetro tipo vaso de café. El calorímetro se llenó con 50.0 mL de agua a 25.0 °C (densidad 0.997 g/mL). De un recipiente con agua en ebullición a 100.0 °C se tomó una muestra de 36.5 g del material metálico y se introdujo en el calorímetro. La temperatura de equilibrio del agua y la muestra fue de 32.5 °C. Se sabe que la constante del calorímetro es de 1.87 J/ °C. Calcule el calor específico del material metálico.

63. De un baño de agua a 100.0 °C se retiró una muestra de 5.1 g de una joya de oro y se introdujo en un calorímetro tipo vaso de café que contenía 16.9 g de agua a 22.5 °C. La temperatura de equilibrio del agua y la joya fue de 23.2 °C. Por los experimentos de calibración, se sabe que la constante del calorímetro es de 1.54 J/ °C. ¿Cuál es el calor específico de esta pieza de joyería? El calor específico del oro puro es de 0.129 J/g · °C. ¿Es la joya de oro puro?

64. Se utilizó un calorímetro tipo vaso de café con una capacidad calorífica de 472 J/ °C para medir el calor que se desprende cuando las soluciones acuosas siguientes, ambas al inicio a 22.6 °C, se mezclan: 100 g de solución que contienen 6.62 g de nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$ y 100 g de solución que contienen 6.00 g de yoduro de sodio, NaI. La temperatura final es de 24.2 °C. Suponga que el calor específico de la mezcla es igual al del agua, 4.184 J/g · °C. La reacción es

$$Pb(NO_3)_2(ac) + 2NaI(ac) \longrightarrow PbI_2(s) + 2NaNO_3(ac)$$

a) Calcule el calor que se desprende en la reacción.
b) Calcule el ΔH de la reacción en las condiciones del experimento.

65. Se utilizó un calorímetro tipo vaso de café para determinar el calor de reacción de la neutralización ácido-base

$$CH_3COOH(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCH_3COO(ac) + H_2O(\ell)$$

Cuando se agregan 20.00 mL de NaOH 0.625 *M* a 21.400 °C a un calorímetro que contiene 30.00 mL de CH_3COOH 0.500 *M* a la misma temperatura, se observa que la temperatura resultante es de 24.347 °C. La capacidad calorífica del calorímetro, determinada previamente, es de 27.8 J/ °C. Suponga que el calor específico de la mezcla es igual al del agua, 4.184 J/g · °C y que la densidad de la mezcla es de 1.02 g/mL. *a*) Calcule la cantidad de calor que se desprende en la reacción. *b*) Calcule el ΔH de la reacción en las condiciones del experimento.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

66. En un compartimento de una bomba calorimétrica rodeada de 945 g de agua, la combustión de 1.048 g de benceno, $C_6H_6(\ell)$, causó un aumento de la temperatura del agua de 23.640 °C a 32.692 °C. La capacidad calorífica del calorímetro es de 891 J/ºC. *a*) Escriba la ecuación balanceada de la reacción de combustión, considerando que los únicos productos son $CO_2(g)$ y $H_2O(\ell)$. *b*) Utilice los datos calorimétricos para calcular el ΔE de la combustión del benceno en kJ/g y kJ/mol.

67. En una bomba calorimétrica que contiene 6.40×10^3 g de H_2O se quema una muestra de 2.00 g de hidracina, N_2H_4. La temperatura del agua aumenta de 25.00 °C a 26.17 °C. La capacidad calorífica del calorímetro es de 3.76 kJ/ °C. Calcule el ΔE de la combustión de N_2H_4 en kJ/g y en kJ/mol.

68. ▲ Un trozo de cinta de magnesio con masa de 1.22 g se disolvió en 100 mL de HCl 6.02 *M* cuya densidad relativa es de 1.10. Al inicio la temperatura del ácido clorhídrico era de 23.0 °C, y la solución resultante alcanzó una temperatura final de 45.5 °C. La capacidad calorífica del calorímetro en la cual tuvo lugar la reacción es de 562 J/ °C. Calcule el ΔH de la reacción en las condiciones del experimento suponiendo que el calor específico de la solución final es igual que el del agua, 4.84 J/g · °C.

$$Mg(s) + 2HCl(ac) \longrightarrow MgCl_2(ac) \longrightarrow H_2(g)$$

69. Cuando se queman 3.16 g de ácido salicílico, $C_7H_6O_3$, en una bomba calorimétrica que contiene 5.00 kg de agua, al inicio a 23.00 °C, se desprenden 69.3 kJ de calor. La constante del calorímetro es de 3255 J/°C. Calcule la temperatura final.

70. Una muestra de 6.620 g de decano, $C_{10}H_{22}(\ell)$, se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica, determinada previamente, era de 2.45 kJ/ °C. La temperatura de 1250.0 g de el agua subió de 24.6 °C a 26.4 °C. Calcule el ΔE de la reacción en joule por gramo de decano y en kilojoules por mol de decano. El calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C.

71. Un nutriólogo determinó el valor calórico de una muestra de 10.00 g de grasa de res quemándola en una bomba calorimétrica. El calorímetro contenía 2.500 kg de agua, la capacidad calorífica de la bomba es de 1.360 kJ/ °C y la temperatura del calorímetro subió de 25.0 °C a 56.9 °C. *a*) Calcule el calor, en joules, que se desprende por gramo de grasa de res. *b*) Una caloría nutricional es 1 kcal, o 4184 joules. ¿Cuál es el valor calórico dietético de la grasa de res en calorías nutricionales por gramo?

Energía interna y cambios de energía interna

72. *a*) ¿Cuál es la convención de signos de *q*, la cantidad de calor que se agrega o se libera de un sistema? *b*) ¿Cuál es la convención de signos de *w*, la cantidad de trabajo realizado por o sobre un sistema?

73. ¿Qué le sucede al valor de ΔE de un sistema durante un proceso en el que *a*) $q < 0$ y $w < 0$, *b*) $q = 0$ y $w > 0$ y *c*) $q > 0$ y $w < 0$?

74. El nitrato de amonio, por lo general usado como fertilizante, se descompone de manera explosiva:

$$2NH_4NO_3(g) \longrightarrow 2N_2(g) + 4H_2O\ (g) + O_2(g)$$

(Esta reacción ha sido responsable de diversas explosiones mayores.) Para esta reacción:
a) ¿El trabajo (w) es positivo, negativo o 0?
b) Si $w < 0$, ¿es trabajo realizado sobre el sistema o por el sistema?

75. Un sistema realiza un trabajo de 720 L · atm de trabajo presión-volumen (1 L · atm 101.325 J) sobre sus alrededores y absorbe 5750 J de calor de los mismos. ¿Cuál es el cambio de energía interna del sistema?

76. Un sistema recibe 96 J de trabajo eléctrico, realiza 257 J de trabajo presión-volumen y libera 175 J de calor. ¿Cuál es el cambio de energía interna del sistema?

77. En cada uno de los cambios físicos y químicos siguientes, efectuados a presión constante, determine si el sistema realizó trabajo sobre los alrededores, los alrededores sobre el sistema o si la cantidad de trabajo es insignificante.
a) $C_6H_6(\ell) \longrightarrow C_6H_6(g)$
b) $\frac{1}{2}N_2(g) + \frac{3}{2}H_2(g) \longrightarrow NH_3(g)$
c) $SiO_2(s) + 3C(s) \longrightarrow SiC(s) + 2CO(g)$

78. Repita el ejercicio 77 para
a) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
b) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
c) $CO_2(g) + H2O(\ell) + CaCO_3(s) \longrightarrow Ca_2^{+}\ (ac) + 2HCO_3^{-}(ac)$

79. Suponiendo que todos los gases son ideales, calcule la cantidad de trabajo realizado (en joules) en cada una de las siguientes reacciones. En cada caso, ¿es el trabajo realizado *por* o *sobre* el sistema? *a*) Una reacción del proceso Mond para purificar níquel comprende la formación del tetracarbonilo de níquel(0) gaseoso a 50−100 °C. Considere que se utiliza una mol de níquel y se mantiene una temperatura constante de 75 °C.

$$Ni(s) + 4CO(g) \longrightarrow Ni(CO)_4(g)$$

b) La conversión de una mol de dióxido de nitrógeno café en tetróxido de dinitrógeno incoloro a 8.0 °C.

$$2NO_2(g) \longrightarrow N_2O_4(g)$$

80. Suponiendo que todos los gases son ideales, calcule la cantidad de trabajo realizado (en joules) en cada una de las reacciones siguientes. En cada caso, ¿es el trabajo realizado *por* o *sobre* el sistema?
a) la oxidación de una mol de HCl(g) a 200 °C.

$$4HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$$

b) La descomposición de una mol de ácido nítrico (un contaminante del aire) a 300 °C.

$$2NO(g) \longrightarrow N_2(g) + O_2(g)$$

81. ▲ Cuando un gas ideal se expande a *temperatura constante*, no hay cambio en la energía cinética molecular (la energía cinética es proporcional a la temperatura) y tampoco hay cambio en la energía potencial debido a las interacciones

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

moleculares (éstas son de cero en un gas ideal); por lo tanto, en la expansión isotérmica (temperatura constante) de un gas ideal, $\Delta E = 0$. Suponga que se permite la expansión isotérmica de un gas ideal de 2.50 L a 5.50 L en dos etapas: *a*) contra una presión externa constante de 3.50 atm hasta alcanzar el equilibrio, y luego *b*) contra una presión externa constante de 2.50 atm hasta alcanzar el equilibrio. Calcule *q* y *w* de esta expansión en dos etapas.

Entropía y cambio de entropía

82. Un automóvil usa gasolina como combustible; describa la combustión del combustible en términos de cambios físicos y químicos y relacione su respuesta con la segunda ley de la termodinámica.

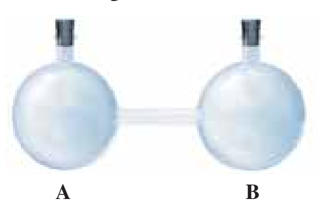
83. Enuncie la segunda ley de la termodinámica. ¿Por qué no se puede usar de manera directa ΔS_{univ} como medida de la espontaneidad de una reacción?

84. Enuncie la tercera ley de la termodinámica. ¿Cuál es su significado?

85. Explique por qué puede considerarse que ΔS contribuye a la espontaneidad.

86. Suponga que lanza una moneda al aire. *a*) ¿Cuál es la probabilidad de que caiga cara? *b*) ¿Cuál es la probabilidad de que caiga cara dos veces seguidas? *c*) ¿Cuál es la probabilidad de que caiga cara diez veces seguidas?

87. Considere dos matraces de igual tamaño conectados como se muestra en la figura



A B

a) Suponga que coloca una molécula en el interior. ¿Cuál es la probabilidad de que la molécula esté en el matraz A? ¿Cuál es la probabilidad de que se encuentre en el matraz B? *b*) Si coloca 100 moléculas dentro del sistema de dos matraces, ¿cuál es la distribución más probable de las moléculas? ¿Qué distribución corresponde a la entropía más alta? *c*) Escriba una expresión matemática de la probabilidad de que todas las 100 moléculas del inciso *b*) se encuentren en el matraz A. (No es necesario que evalúe esta expresión.)

88. Suponga que tiene dos moléculas rojas idénticas marcadas como A y B y dos moléculas azules idénticas marcadas como C y D. Dibuje un diagrama sencillo de dos matraces como el de la figura del ejercicio 87 y luego dibuje todos los diagramas posibles de las cuatro moléculas en los dos matraces.
a) ¿Cuántas distribuciones diferentes son posibles?
b) ¿Cuántas de las distribuciones tienen una mezcla de moléculas distintas al menos en uno de los matraces?
c) ¿Cuál es la probabilidad de que al menos en uno de los matraces haya una mezcla de moléculas distintas?
d) ¿Cuál es la probabilidad de que los gases no estén mezclados (si cada matraz sólo contiene moléculas iguales)?

89. De cada proceso, diga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo. *a*) El vapor de agua (sistema) se condensa en forma de gotitas sobre el vidrio frío de una ventana. *b*) El agua hierve. *c*) Una lata de una bebida carbonatada pierde el burbujeo. (Considere la bebida, pero no la lata, como el sistema. ¿Qué sucede con la entropía del gas disuelto?)

90. De cada proceso, diga si el cambio de entropía del sistema es positivo o negativo. *a*) Un soplador de vidrio (el sistema) lo calienta a la temperatura de ablandamiento. *b*) Una cucharada de azúcar se disuelve en una taza de café. (El sistema se compone del azúcar y el café.) *c*) El carbonato de calcio precipita del agua en una gruta para formar estalactitas y estalagmitas. (Considere sólo al carbonato de calcio como el sistema.)

91. De cada uno de los siguientes procesos, diga si la entropía del *universo* aumenta, disminuye o se conserva constante: *a*) fusión de una mol de hielo a agua a 0 °C; *b*) congelación de agua a hielo a 0 °C; *c*) congelación de una mol de agua a hielo a 15 °C; *d*) congelación de una mol de agua a hielo a 0 °C y luego enfriamiento de éste a 15 °C.

92. ▲¿En cual de los siguientes cambios existe un incremento de entropía?
a) congelación del agua
b) condensación del vapor
c) sublimación de hielo seco, CO_2 sólido
d) separación de sales y agua pura del agua de mar

93. Cuando se enfría cloruro de sodio sólido de 25 °C a 0 °C, el cambio de entropía es de 4.4 J/mol · K. ¿Es éste un aumento o una disminución de la aleatoriedad? Explique este cambio de entropía en términos de lo que sucede en el sólido a nivel molecular.

94. Cuando una muestra de una mol de argón gaseoso a 0 °C se comprime a la mitad de su volumen original, el cambio de entropía es de 5.76 J/mol · K. ¿Es este un aumento o una disminución de dispersión de la energía? Explique este cambio de entropía en términos de lo que sucede en el gas a nivel molecular.

95. ¿Cuáles de los siguientes procesos van acompañados de un aumento de la entropía del sistema? (No es necesario hacer cálculos.) *a*) El hielo seco, $CO_2(s)$, sublima a 78 °C y entonces el $CO_2(g)$ resultante se calienta a 0 °C. *b*) El vapor de agua forma copos de nieve, $H_2O(s)$. *c*) El yodo sublima, $I_2(s) \longrightarrow I_2(g)$. *d*) El sulfato de plata blanco, Ag_2SO_4, precipita de una solución que contiene iones plata y iones sulfato. *e*) Una llave se abre para permitir que dos gases se mezclen.

96. ▲¿Cuáles de los procesos siguientes van acompañados de un aumento de la entropía del sistema? (No es necesario hacer cálculos.) *a*) Se disuelve cloruro de sodio sólido en agua a temperatura ambiente. *b*) Una solución saturada de cloruro de sodio se enfría y precipita un poco de NaCl sólido. *c*) Se congela agua. *d*) El tetracloruro de carbono, CCl_4, se evapora. *e*) La reacción $PCl_5(g) \longrightarrow PCl_3(g) + C_{l2}(g)$ ocurre. *f*) La reacción $PCl_3(g) + Cl2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$ tiene lugar.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

97. De cada par, indique cuál tiene la mayor entropía absoluta por mol (entropía molar estándar) a la misma temperatura. Justifique su respuesta.
a) NaCl(s) o CaO(s)
b) Cl_2(g) o P_4(g)
c) AsH_3(g) o Kr(g)
d) NH_4NO_3(s) o NH_4NO_3(ac)
e) Ga(s) o Ga(ℓ)

98. De cada par, indique cuál tiene la mayor entropía absoluta por mol (entropía molar estándar) a la misma temperatura.
Justifique su respuesta.
a) NaF(s) o MgO(s)
b) Au(s) o Hg(ℓ)
c) H_2O(g) o H_2S(g)
d) CH_3OH(ℓ) o C_2H_5OH(ℓ)
e) NaOH(s) o NaOH(ac)

99. *a*) ¿En qué cambio será de mayor magnitud el cambio de entropía: *i*) condensación de una mol de vapor de agua para dar una mol de agua líquida, o *ii*) deposición de una mol de vapor de agua para formar una mol de hielo? *b*) El cambio de entropía de los cambios en *a*), ¿será positivo o negativo? Justifique su respuesta.

100. Sin efectuar cálculos, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo cuando cada reacción ocurre en la dirección en que está escrita.
a) $C_3H_6(g) + H_2(g) \longrightarrow C_3H_8(g)$
b) $N_2(g) + 3H_2(g) \longrightarrow 2NH_3(g)$
c) $CaCO_3(s) \longrightarrow CaO(s) + CO_2(g)$
d) $Mg(s) + \frac{1}{2}O_2(g) \longrightarrow MgO(s)$
e) $Ag+(ac) + Cl(ac) \longrightarrow AgCl(s)$

101. Sin hacer cálculos, prediga si el cambio de entropía es positivo o negativo cuando cada reacción ocurre en la dirección en que está escrita.
a) $CH_3OH(\ell) + \frac{3}{2}O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$
b) $Br_2(\ell) + H_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$
c) $Na(s) + \frac{1}{2}F_2(g) \longrightarrow NaF(s)$
d) $CO_2(g) + 2H_2(g) \longrightarrow CH_3OH(\ell)$
e) $NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3H_2(g)$

102. ▲ Considere la ebullición de un líquido puro a presión constante. ¿Es cada uno de los siguientes casos mayor que, menor que o igual a cero? *a*) ΔS_{sis}; *b*) ΔH_{sis}; *c*) ΔT_{sis}.

103. Utilice los datos de S^0 del apéndice K para calcular el valor de ΔS^0_{298} de las siguientes reacciones. Compare el signo y la magnitud de estos valores de ΔS^0_{298} y explique sus observaciones.
a) $2NO(g) + H_2(g) \longrightarrow N_2O(g) + H_2O(g)$
b) $2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$
c) $NH_4NO_3(s) \longrightarrow N_2O(g) + 2H_2O(g)$

104. Utilice los datos de S^0 del apéndice K para calcular el valor de ΔS^0_{298} de las siguientes reacciones. Compare el signo y la magnitud de estos valores de ΔS^0_{298} y explique sus observaciones.
a) $4HCl(g) + O_2(g) \longrightarrow 2Cl_2(g) + 2H_2O(g)$
b) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \longrightarrow PCl_5(g)$
c) $2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$

Cambios de energía libre de Gibbs y espontaneidad

105. *a*) ¿Cuáles son los dos factores que favorecen la espontaneidad de un proceso? *b*) ¿Qué es la energía libre de Gibbs? ¿Qué es el cambio en la energía libre de Gibbs? *c*) Casi todas las reacciones espontáneas son exotérmicas, pero algunas no lo son. Explique su respuesta. *d*) Explique cómo se relacionan los signos y magnitudes de ΔH y ΔS con la espontaneidad de un proceso y cómo lo afectan.

106. ¿Con cuáles de las siguientes condiciones se pronosticaría que un proceso sería *a*) siempre espontáneo, *b*) siempre no espontáneo o *c*) espontáneo o no espontáneo dependiendo de la temperatura y de la magnitud de ΔH y ΔS?
i) $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$; *ii*) $\Delta H > 0$, $\Delta S < 0$; *iii*) $\Delta H < 0$, $\Delta S > 0$; *iv*) $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$

107. Calcule ΔG^0 a 45 °C para reacciones en las cuales
a) $\Delta H^0 = 293$ kJ; $\Delta S^0 = -695$ J/K
b) $\Delta H^0 = -1137$ kJ: $\Delta S^0 = 0.496$ kJ/K
c) $\Delta H^0 = -86.6$ kJ; $\Delta S^0 = -382$ J/K

108. Evalúe ΔS^0 A 25 °C y 1 atm para la reacción:

	$SiH_4(g)$	+ $2O_2(g)$	⟶ $SiO_2(s)$	+ $2H_2O(\ell)$
S^0, J/mol · K:	204.5	205.0	41.84	69.91

109. La energía libre de Gibbs estándar de formación del NaI(s) es de 286.06 kJ/mol, de Na^+(ac) de −261.90 kJ/mol y del I^-(ac) −51.57 kJ/mol a 25 °C. Calcule ΔG^0 de la reacción

$$NaI(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(ac) + I^-(ac)$$

110. ▲ Utilice las siguientes ecuaciones para calcular ΔG^0_f del HBr(g) a 25 °C.

$Br_2(\ell) \longrightarrow Br_2(g)$ $\quad \Delta G^0 = 3.14$ kJ/mol
$HBr(g) \longrightarrow H(g) + Br(g)$ $\quad \Delta G^0 = 339.09$ kJ/mol
$Br_2(g) \longrightarrow 2Br(g)$ $\quad \Delta G^0 = 161.7$ kJ/mol
$H_2(g) \longrightarrow 2H(g)$ $\quad \Delta G^0 = 406.494$ kJ/mol

111. Utilice los valores de energía libre estándar de formación ΔG^0_f del apéndice K para calcular el cambio de energía libre estándar de las siguientes reacciones a 25 °C y 1 atm.
a) $3NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2HNO_3(\ell) + NO(g)$
b) $SnO_2(s) + 2CO(g) \longrightarrow 2CO_2(g) + Sn(s)$
c) $2Na(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 2NaOH(ac) + H_2(g)$

112. Realice el mismo cálculo que en el ejercicio 111 usando los valores de entalpía estándar de formación y entropía absoluta en lugar de los valores de ΔG^0_f.

113. Calcule ΔG^0 a 298 K para la reacción:

	$P_4O_{10}(s)$	+ $6H_2O(\ell)$	⟶ $4H_3PO_4(s)$
ΔH^0_f, kJ/mol:	−2984	−285.8	−1281
S^0, J/mol · K:	228.9	69.91	110.5

Intervalo de temperatura de la espontaneidad

114. Indique si los siguientes enunciados son verdaderos o falsos y justifique sus respuestas. *a*) Una reacción exotérmica es

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

siempre espontánea. *b*) Si ΔH y ΔS son positivos, entonces ΔG disminuirá conforme aumente la temperatura. *c*) Una reacción para la que ΔS_{sis} es positivo es espontánea.

115. Para la reacción

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$\Delta H^0 = -393.51$ kJ/mol y $\Delta S^0 = 2.86$ J/mol · K a 25 °C. *a*) ¿Esta reacción se vuelve más favorable o menos favorable a medida que aumenta la temperatura? *b*) Para la reacción

$$C(s) + \frac{1}{2} O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

$\Delta H^0 = -110.52$ kJ/mol y $\Delta S^0 = 89.36$ J/mol · K a 25 °C. ¿Esta reacción se vuelve más favorable o menos favorable a medida que aumenta la temperatura? *c*) Compare la dependencia de la temperatura de estas reacciones.

116. *a*) Calcule ΔH^0 y ΔG^0 y ΔS^0 de la reacción

$$2H_2O_2(\ell) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + O_2(g) \text{ a } 25\ °C.$$

b) ¿Existe alguna temperatura a la que el $H_2O_2(\ell)$ sea estable a 1 atm?

117. ¿Cuándo es cierto que $\Delta S = \dfrac{\Delta H}{T}$?

118. Las reacciones de disociación son aquéllas en las que se separan las moléculas. ¿Por qué las temperaturas elevadas favorecen la espontaneidad de la mayor parte de las reacciones de disociación?

119. Estime el intervalo de temperatura en el cual las siguientes reacciones estándar son espontáneas

a) $2Al(s) + 3Cl_2(g) \longrightarrow 2AlCl_3(s)$
b) $2NOCl(g) \longrightarrow 2NO(g) + Cl_2(g)$
c) $4NO(g) + 6H_2O(g) \longrightarrow 4NH_3(g) + 5O_2(g)$
d) $2PH_3(g) \longrightarrow 3H_2(g) + 2P(g)$

120. Estime el intervalo de temperatura en el cual las siguientes reacciones estándar son espontáneas. *a*) La reacción mediante la cual las gotitas de ácido sulfúrico del aire contaminado causan la conversión de la piedra caliza o mármol insolubles en agua (carbonato de calcio) en sulfato de calcio poco soluble, que es deslavado con lentitud por la lluvia:

$$CaCO_3(s) + H_2SO_4(\ell) \longrightarrow CaSO_4(s) + H_2O(\ell) + CO_2(g)$$

b) La reacción mediante la cual Antoine Lavoisier logró preparar oxígeno por primera vez a finales del siglo XVIII; la descomposición térmica del polvo rojo naranja, óxido mercúrico(II), en oxígeno, y el metal líquido plateado, mercurio:

$$2HgO(s) \longrightarrow 2Hg(\ell) + O_2(g)$$

c) La reacción de coque (carbón mineral) con dióxido de carbono para formar el agente reductor monóxido de carbono, el cual se emplea para reducir algunas menas metálicas a metales:

$$CO_2(g) + C(s) \longrightarrow 2CO(g)$$

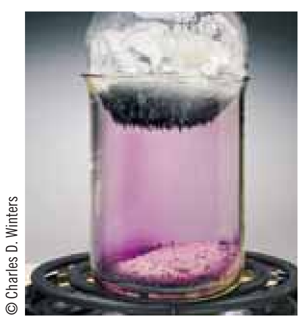
d) La reacción inversa a la de formación de herrumbre:

$$2Fe_2O_3(s) \longrightarrow 4Fe(s) + 3O_2(g)$$

121. Utilice los datos del apéndice K para estimar el punto de ebullición estándar del pentacarbonilo de hierro(0), $Fe(CO)_5$, a 1 atm de presión.

122. *a*) Utilice los datos del apéndice K para estimar el punto de ebullición estándar del agua a 1 atm. *b*) Compare la temperatura que obtuvo con el punto de ebullición del agua conocido. ¿Podría explicar esta discrepancia?

123. La sublimación y la subsecuente deposición sobre una superficie fría es un método común de purificación del I_2 y de otros sólidos que subliman con facilidad. Utilice los datos del apéndice K para estimar la temperatura de sublimación (sólido a vapor) del yodo sólido violeta oscuro, I_2, a una atmosfera de presión.


© Charles D. Winters

Sublimación y deposición de I_2

124. Algunos óxidos metálicos se pueden descomponer en metal y oxígeno bajo ciertas condiciones. ¿La descomposición del óxido de níquel(II) favorece la formación de productos a 25 °C?

$$2NiO(s) \longrightarrow 2Ni(s) + O_2(g)$$

De no ser así, ¿puede llegar a descomponerse si la temperatura se eleva?

125. Calcule ΔH^0 y ΔS^0 para la reacción de oxido de estaño(IV) con carbón.

$$SnO_2(s) + C(s) \longrightarrow Sn(s) + CO_2(g)$$

a) ¿La reacción es espontánea bajo condiciones estándar a 298 K?
b) ¿Es posible predecir que la reacción sea espontánea a temperaturas más altas?

126. Calcule el sistema de ΔS^0 a 25 °C para la reacción

$$C_2H_4(g) + H_2O(g) \longrightarrow C_2H_5OH(\ell)$$

A partir del resultado de este cálculo, ¿puede decir si la reacción favorece o no la formación de productos? Si no, ¿qué información adicional necesitaría? Investigue y determine si la reacción favorece o no la formación de productos.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

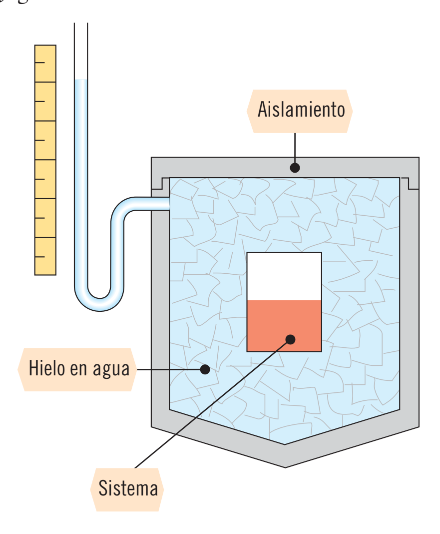
* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Ejercicios mixtos

127. ▲ Un calorímetro de hielo, el cual se muestra más adelante, puede servir para medir la cantidad de calor que se desprende o se absorbe en una reacción que se lleva a cabo a una temperatura constante de 0 °C. Si el calor se transfiere del sistema al baño, parte del hielo se funde. Una masa dada de agua líquida posee un volumen más pequeño que la misma masa de hielo, de modo que el volumen total de la mezcla de hielo y agua disminuye. La medición de la disminución de volumen con un escalímetro indica la cantidad de calor que se desprendió del sistema de reacción. Ya que parte del hielo se mantiene en el baño, la temperatura se conserva en 0 °C. En el ejemplo 15.2 se vio que en la reacción

$$CuSO_4(ac) + 2NaOH(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + Na_2SO_4(ac)$$

se desprenden 846 J de calor a temperatura y presión constantes cuando se hicieron reaccionar 50.0 mL de solución de $CuSO_4$ 0.400 *M* y 50.0 mL de solución de hidróxido de sodio 0.600 *M*. (Como no se forman gases en la reacción, el cambio de volumen de la mezcla de reacción es insignificante.) Calcule el cambio de volumen de la mezcla de hielo y agua que se observaría si el mismo experimento se llevara a cabo en un calorímetro de hielo. La densidad del $H_2O(\ell)$ a 0 °C es de 0.99987 g/mL y la del hielo es de 0.917 g/mL. El calor de fusión del hielo a 0 °C es de 334 J/g.



128. Resulta difícil preparar muchos compuestos de manera directa a partir de sus elementos, de modo que los valores de ΔH_f^0 de estos compuestos no pueden medirse de manera directa. En muchos compuestos orgánicos es más fácil medir la entalpía estándar de combustión mediante la reacción del compuesto con exceso de $O_2(g)$ para formar $CO_2(g)$ y $H_2O(\ell)$. A partir de las entalpías estándar de combustión siguientes a 25 °C, determine el ΔH_f^0 del compuesto. *a*) ciclohexano, $C_6H_{12}(\ell)$, un solvente orgánico muy útil; $\Delta H^0_{combustión} = -3920$ kJ/mol; *b*) fenol, $C_6H_5OH(s)$, que se emplea como desinfectante y en la fabricación de plásticos termofijos: $\Delta H^0_{combustión} = -3053$ kJ/mol.

129. ▲ Los cambios de entropía estándar no pueden medirse de manera directa en el laboratorio, y se calculan a partir de los valores obtenidos de ΔG^0 y ΔH^0. A partir de los datos que se proporcionan aquí, calcule ΔS^0 a 298 K de cada una de las siguientes reacciones:

a) $OF_2(g) + H_2O(g) \longrightarrow O_2(g) + 2HF(g)$
$\Delta H^0 = -323.2$ kJ/mol $\quad \Delta G^0 = -358.4$ kJ/mol

b) $CaC_2(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) + C_2H_2(g)$
$\Delta H^0 = -125.4$ kJ/mol $\quad \Delta G^0 = -145.4$ kJ/mol

c) $CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac)$
$\Delta H^0 = 81.5$ kJ/mol $\quad \Delta G^0 = -26.20$ kJ/mol

130. ▲ Calcule q, w y ΔE para la vaporización de 12.5 g de etanol líquido (C_2H_5OH) a 1.00 atm a 78.0 °C para formar etanol gaseoso a 1.00 atm a 78.0 °C. Para simplificar, considere *a*) que la densidad del etanol líquido es de 0.789 g/mL a 78.0 °C y *b*) que mediante la ecuación de los gases ideales puede describirse el etanol gaseoso en forma adecuada. El calor de vaporización del etanol es de 855 J/g.

131. En un calorímetro tipo vaso de café se agregan 0.100 g de CaO(s) a 125 g de H_2O a 23.6 °C. La siguiente reacción se lleva a cabo

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(ac) \qquad \Delta H^0 = 81.5 \text{ kJ/mol de rxn}$$

¿Cuál será la temperatura final de la solución?

132. *a*) El calor molar de combustión del naftaleno, $C_{10}H_8(s)$, que se conoce con exactitud, $\Delta H = -5156.8$ kJ/mol, se emplea para la calibración de calorímetros. La combustión completa de 0.01520 g de $C_{10}H_8$ a presión constante hace que aumente la temperatura del calorímetro por 0.212 °C. Determine la capacidad calorífica del calorímetro. *b*) La temperatura inicial del calorímetro inciso *a*) es de 22.102 °C. En el calorímetro se queman por completo 0.1040 g de octano líquido, $C_8H_{18}(\ell)$ (calor molar de combustión $\Delta H = -5451.4$ kJ/mol C_8H_{18}). Determine la temperatura final del calorímetro.

Ejercicios conceptuales

133. Cuando un gas se expande de súbito, puede que no tenga tiempo de absorber una cantidad significativa de calor: $q = 0$. Suponga que 1.00 mol de N_2 se expande súbitamente y que realiza 3000 J de trabajo. *a*) ¿Cuál es el valor de ΔE en este proceso? *b*) La capacidad calorífica del N_2 es de 20.9 J/mol °C? ¿Cuánto desciende la temperatura durante esta expansión? (Éste es el principio de casi todas las máquinas que producen nieve, en las cuales se usa aire comprimido mezclado con vapor de agua.)

134. Cuando se estira una banda de caucho, se calienta; si se suelta, se enfría. Para llegar a una distribución casi lineal del polímero de la banda de caucho a partir de la

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

banda de caucho floja (sin estirar, relajada) se requiere que haya rotación de los enlaces sencillos carbono-carbono. Con base en estos datos, adjudique el signo de ΔG, ΔH y ΔS de estiramiento de una banda de caucho y del relajamiento de esta banda. ¿Qué impulsa al proceso espontáneo?

135. *a*) La descomposición del óxido de mercurio(II) se ha utilizado como método para preparar oxígeno. Sin embargo, este método no es recomendable. ¿Por qué? *b*) Escriba la ecuación balanceada del óxido de mercurio(II). *c*) Calcule ΔG^0, ΔH^0 y ΔS^0 de la reacción. *d*) ¿La reacción espontánea está a temperatura ambiente?

136. ▲ *a*) Un estudiante calentó una muestra de 32.6 g de metal a 99.83 °C y la introdujo en 100.0 g de agua a 23.62 °C en un calorímetro. La temperatura final fue de 24.41 °C. El estudiante calculó el calor específico de metal, pero olvidó tomar en cuenta la capacidad calorífica del calorímetro. El calor específico del agua es de 4.184 J/g · °C. ¿Cuál fue su respuesta? Se sabía que el metal podía ser cromo, molibdeno o tungsteno. El estudiante identificó el metal comparando los valores del calor específico de los metales (Cr, 0.460; Mo, 0.250, W, 0.135 J/g · °C). ¿Cuál fue el metal? *b*) Un estudiante en otro laboratorio realizó el mismo experimento, obtuvo los mismo datos y usó la capacidad calorífica del calorímetro en sus cálculos. La capacidad calorífica del calorímetro fue 410 J/°C. ¿La identificación del metal fue diferente?

137. De acuerdo con la segunda ley de la termodinámica, ¿cuál sería el estado o condición final del universo?

138. Para cada uno de los siguientes cambios, estime los signos (positivo, negativo o 0) de ΔS y ΔG.

a) El crecimiento de un cristal a partir de una solución sobresaturada

b) Cubito de azúcar + taza de té caliente ⟶ taza de té caliente endulzado

c) $H_2O(s) \longrightarrow H_2O(\ell)$

139. Calcule el punto de ebullición del cloruro de estaño(IV), $SnCl_4$, a una presión de atmosfera:

$$SnCl_4(\ell) \rightleftharpoons SnCl_4(g)$$

$$SnCl_4(\ell)\text{: } \Delta H^0_f = -511.3 \text{ kJ/mol, } S^0 = 258.6 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

$$SnCl_4(g)\text{: } \Delta H^0_f = -471.5 \text{ kJ/mol, } S^0 = 366 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$$

Construyendo su conocimiento

140. ▲ La energía para sustentar el trabajo muscular se genera a partir de los carbohidratos (glicógeno) o grasas (triglicéridos) almacenados. El consumo y la generación metabólicos de energía se describen mediante la "caloría" nutricional, que es igual a 1 kilocaloría. A continuación se indica la energía promedio que se consume por minuto en actividades diversas: estar sentado, 1.7 kcal; caminata, en plano, 5.5 km/h, 5.5 kcal; ciclismo, en plano, 21 km/h, 10 kcal; natación, 8.4 kcal; correr, 16. km/h, 19 kcal. También se dan los valores energéticos aproximados de algunos alimentos comunes: manzana grande 100 kcal; 250 mL de bebida de cola, 105 kcal; leche malteada, 500 kcal; $\frac{3}{4}$ de taza de pasta con salsa de tomate y queso, 195 kcal; hamburguesa en pan con salsa, 350 kcal; 250 g de lomo de res con grasa, 1000 kcal. Para mantener el peso corporal, la ingesta de combustible (alimentos) debe estar balanceada con el gasto de energía. Elabore una tabla que indique *a*) cada alimento, *b*) su valor como combustible y *c*) los minutos de cada actividad que balancean las kcal de cada alimento.

141. A partir del calor de fusión, calcule el cambio de entropía asociado con la fusión de una mol de hielo en su punto de fusión. A partir del calor de vaporización, calcule el cambio de entropía asociado con la ebullición de una mol de agua en su punto de ebullición. ¿Concuerdan sus cálculos con el modelo sencillo que se utilizó para describir el orden en sólidos, líquidos y gases?

142. El contenido energético de la grasa dietética es de 39 kJ/g y el de proteínas y carbohidratos de 17 y 16 kJ/g, respectivamente. Una persona de 70.0 kg (155 lb) utiliza 335 kJ/h mientras descansa y 1250 kJ/h al caminar a 6 km/h. ¿Cuántas horas necesita caminar por día una persona, en lugar de descansar, si consume 100 g (aprox. $\frac{1}{4}$ lb) de grasa, en vez de 100 g de proteína para no subir de peso?

143. El cambio de entalpía para fundir una mol de agua a 273 K es de ΔH^0_{273} = 6010 J/mol, en tanto que para vaporizar una mol de agua a 373 K es de ΔH^0_{273} = 40 660 J/mol. ¿Por qué el segundo valor es mucho más grande?

144. Un bloque de plomo de 43.6 g se retiró de un vaso de precipitados con agua en ebullición, se secó con rapidez y luego se colocó dentro de un vaso de poliestireno que contenía 50.0 g de agua a 25 °C. Cuando el sistema llegó al equilibrio, la temperatura del agua subió a 26.8 °C. La capacidad calorífica del vaso de poliestireno se determinó previamente a 18.6 J/ °C. Calcule la capacidad calorífica molar y el calor específico del plomo.

145. El metano, $CH_4(g)$, es el componente principal del gas natural. En exceso de oxígeno, el metano se quema para dar $CO_2(g)$ y $H_2O(\ell)$, en tanto que en oxígeno limitado, forma $CO(g)$ y $H_2O(\ell)$. ¿Qué llama proporcionará mayor temperatura: una de gas-aire o una de gas-oxígeno? ¿Cómo lo sabría?

Flama de metano

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

146. Una muestra de 0.483 g de mantequilla se quemó en una bomba calorimétrica cuya capacidad calorífica es de 4572 J/°C. Se observó que la temperatura subió de 24.76 °C a 27.93 °C. Calcule el valor combustible de la mantequilla en *a*) kJ/g; *b*) calorías nutricionales/g (una caloría nutricional es igual a una kilocaloría); *c*) calorías nutricionales/5 g de mantequilla.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

Visite un sitio apropiado para responder las preguntas sobre Germain Henri Hess.

147. La ley de Hess también se conoce con el nombre de ley de ________________.

148. Antes de ser profesor de química a los 28 años, ¿qué carrera cursaba Germain Hess?

149. Encuentre un sitio web que describa los acontecimientos más importantes de la vida de Josiah Willard Gibbs:

a) ¿En qué forma se otorgó el grado de doctor a Gibbs, por la energía libre de Gibbs que lleva su nombre o antes?

b) ¿En qué universidad pasó la mayor parte de su carrera académica?

150. Utilice el *Manual de química y física* u otra referencia apropiada para buscar el calor de formación de los siguientes hidrocarburos: metano, etano, propano y *n*-butano. *a*) ¿Qué unidades y qué valores encontró? *b*) ¿Existe alguna tendencia cuando se compara la masa de su fórmula con su calor de formación correspondiente?

151. ¿Por qué la entropía del Al_2O_3(s) es menor que la del Fe_2O_3(s)? ¿Cuáles son las dos razones cualitativas principales de este comportamiento? Acuda a la biblioteca de química o busque otra fuente para obtener información sobre las propiedades de estos dos compuestos comunes para responder esta pregunta.

152. El acero se fabrica mediante una reacción a temperatura elevada del óxido férrico(Fe_2O_3) con coque (una forma de carbón) para formar hierro metálico y CO_2. Esta misma reacción no puede llevarse a cabo con alúmina (Al_2O_3) y carbón para formar Al metálico y CO_2. ¿Por qué no? Explique en forma detallada y dé las razones termodinámicas de su respuesta. Puede ser que necesite más información de otras fuentes sobre las propiedades de las sustancias que intervienen.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Cinética química

© Lincoln Potter/Tony Stone Images

Un edificio en llamas es un ejemplo de una reacción rápida muy exotérmica. Los bomberos emplean los principios básicos de la cinética química para combatir el fuego. Cuando se esparce agua sobre el fuego, su evaporación absorbe gran cantidad de energía; con esto se reduce la temperatura y la reacción se hace más lenta. Otros métodos comunes para extinguir incendios incluyen cubrirlos con CO_2 (empleado en algunos extintores), lo cual reduce el suministro de oxígeno, y aislarlos (en el caso de incendios forestales y en pastizales), lo cual remueve el material combustible. En ambos casos, la eliminación de un reactivo hace más lenta o detiene la reacción.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Expresar la velocidad de una reacción química en términos de los cambios de concentración de reactivos y productos con el tiempo
- Describir los factores experimentales que afectan la velocidad de las reacciones químicas
- Utilizar la expresión de la ley de velocidad de una reacción: la relación entre concentración y velocidad
- Utilizar el concepto de orden de reacción
- Utilizar el método de las velocidades iniciales para obtener la expresión de la ley de velocidad de una reacción
- Utilizar la expresión de la ley de velocidad integrada de una reacción: la relación entre concentración y tiempo
- Analizar la concentración en función del tiempo para determinar el orden de la reacción
- Describir la teoría de las colisiones de la velocidad de reacción
- Describir los aspectos principales de la teoría del estado de transición y el papel de la energía de activación para determinar la velocidad de una reacción
- Explicar cómo se relaciona el mecanismo de una reacción con su expresión de la ley de velocidad
- Predecir la expresión de la ley de velocidad que resultaría de un mecanismo de reacción propuesto
- Identificar reactivos, productos, intermediarios y catalizadores en un mecanismo de reacción de múltiples pasos
- Explicar cómo afecta la temperatura a la velocidad de las reacciones
- Utilizar la ecuación de Arrhenius para relacionar la energía de activación de una reacción con los cambios de su constante de velocidad con los cambios de temperatura
- Explicar cómo un catalizador modifica la velocidad de una reacción
- Describir la catálisis homogénea y la catálisis heterogénea

Todos conocemos los procesos en los cuales alguna magnitud cambia con el tiempo: un automóvil que viaja a 65 kilómetros/hora, una llave que descarga agua a 12 litros/minuto o una fábrica que produce 32 000 neumáticos/día. Cada una de estas proporciones recibe el nombre de velocidad. La **velocidad de una reacción** describe qué tan rápido se consumen los reactivos y se forman los productos. La **cinética química** se dedica al estudio de la velocidad de las reacciones químicas, los factores que afectan la velocidad y los mecanismos (series de pasos) a través de los cuales ocurren las reacciones.

Nuestra experiencia nos indica qué reacciones químicas distintas tienen lugar a velocidad diferente; por ejemplo, las reacciones de combustión (como quemar metano, CH_4, del gas natural, y la combustión de isooctano, C_8H_{18}, de la gasolina), proceden con suma rapidez, a veces en forma explosiva.

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(g)$$

$$2C_8H_{18}(g) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

Recuerde que *espontáneo* es un término termodinámico para una reacción que libera energía libre, la cual puede, en potencia, utilizarse para realizar trabajo. Esto no significa que la reacción sea *instantánea* (extremadamente rápida). Sólo mediante el estudio de la cinética de una reacción espontánea puede determinarse con qué velocidad ocurre.

Por otra parte, el enmohecimiento del hierro tiene lugar con suma lentitud.

Comprender y controlar la velocidad de las reacciones resulta muy importante en casi todas las áreas. En todo sistema vivo deben interconectarse con suavidad múltiples reacciones. Las plantas y los animales tienen muchas maneras distintas, todas basadas en las ideas de este capítulo, para proveer los materiales a partir de una reacción con la velocidad y cantidad necesarias para reacciones subsecuentes. Todas se basan en las ideas de este capítulo. Las enfermedades suelen perturbar el control normal de la velocidad de las reacciones. En la conservación de los alimentos por medio de la refrigeración se emplean temperaturas bajas con el fin de hacer más lenta la velocidad de las reacciones de putrefacción indeseables. En forma semejante, los ingenieros químicos utilizan los conceptos de la cinética química a fin de establecer las condiciones para producir los materiales deseados a una velocidad útil y económica, en tanto que hacen más lentas las reacciones secundarias indeseables y evitan la velocidad peligrosamente alta que pudiera generar explosiones.

En el estudio de la termodinámica se aprendió a evaluar si una reacción era o no espontánea y qué cantidad de energía se absorbía o se liberaba. La pregunta de con qué velocidad procede una reacción la responde la cinética; aunque una reacción sea espontánea en términos termodinámicos, ésta podría no ocurrir a una velocidad medible.

► Esta es una de las reacciones que ocurre en el sistema digestivo humano cuando un antiácido que contiene hidróxido de magnesio relativamente insoluble neutraliza el exceso de acidez estomacal.

La reacción de los ácidos fuertes con las bases fuertes es termodinámicamente favorable y ocurre con suma velocidad; por ejemplo, considere la reacción de una solución de ácido clorhídrico con hidróxido de magnesio sólido. Esta reacción es espontánea en términos ter-

modinámicos, en condiciones estándar, como lo indica el valor negativo de ΔG^0_{rxn}. También ocurre con mucha velocidad.

$$2HCl(ac) + Mg(OH)_2(s) \longrightarrow MgCl_2(ac) + 2H_2O(\ell) \qquad \Delta G^0_{rxn} = -97 \text{ kJ/mol de rxn}$$

La reacción del diamante con oxígeno también es espontánea en términos termodinámicos.

$$C(\text{diamante}) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) \qquad \Delta G^0_{rxn} = -397 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Sin embargo, por experiencia se sabe que los diamantes expuestos al aire, aun por periodos muy prolongados, no reaccionan para formar dióxido de carbono. La reacción no ocurre con rapidez observable a temperatura ambiente, pero los diamantes se incineran al ser calentados a altas temperaturas en presencia de oxígeno.

La reacción del grafito con oxígeno también es espontánea, con un valor semejante de $\Delta G^0_{rxn} = -394$ kJ/mol de rxn. Una vez que comienza, esta reacción ocurre con rapidez. Estas observaciones de la velocidad de las reacciones las explica la cinética, no la termodinámica.

▶ Recuerde que las unidades kJ/mol de rxn se refieren a las moles de reactivos y productos de la ecuación balanceada. Las unidades kJ/mol de rxn casi siempre se expresan como kJ/mol.

© Charles D. Winters

La combustión del propano es una reacción muy rápida.

16.1 Velocidad de reacción

La velocidad de las reacciones suele expresarse en unidades de moles por litro por unidad de tiempo. Si se conoce la ecuación química de una reacción, su velocidad puede determinarse siguiendo el cambio de concentración de cualquier producto o reactivo, el cual puede detectarse en forma cuantitativa.

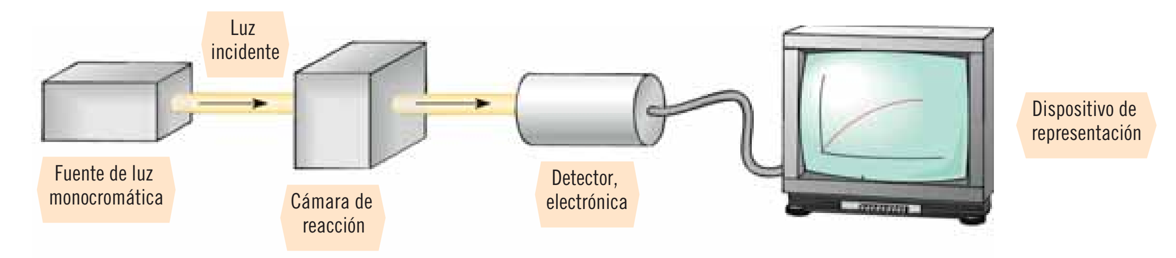
Para describir la velocidad de una reacción, debe determinarse la concentración de un reactivo o producto a diferentes tiempos conforme procede la reacción. Idear métodos efectivos para medir esta concentración es un reto continuo para los químicos que se dedican al estudio de la cinética química. Si una reacción es lenta, pueden tomarse muestras de la mezcla de reacción a intervalos sucesivos de tiempo y analizarse. Por ejemplo, si el producto de reacción es un ácido, su concentración puede determinarse por titulación (sección 11.2) luego de cada intervalo de tiempo. En la reacción del acetato de etilo con agua en presencia de una cantidad pequeña de ácido fuerte se forma ácido acético. El avance de la reacción puede determinarse en cualquier tiempo por titulación del ácido acético.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3(ac)} + H_2O(\ell) \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ácido acético}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH(ac)} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH(ac)}$$

Este enfoque sólo es adecuado si la reacción es lo suficientemente lenta para que el tiempo transcurrido durante la extracción y el análisis de la muestra resulte insignificante. En ocasiones la muestra se toma y se enfría de inmediato ("se enfría bruscamente"), lo cual retarda la reacción (sección 16.8) a tal punto que la concentración deseada no cambia de manera significativa mientras se efectúa el análisis.

Resulta más conveniente, sobre todo cuando la reacción es rápida, utilizar una técnica que registre de manera continua el cambio de alguna propiedad física del sistema. Si uno de los reactivos o productos es colorido, el aumento (o disminución) de la intensidad de su color podría servir para medir un aumento o disminución de su concentración. Este experimento es un caso especial de los métodos *espectroscópicos*. Estos métodos comprenden el paso de luz (visible, infrarroja o ultravioleta) a través de la muestra. La luz debe tener una longitud de onda que absorba alguna sustancia cuya concentración esté cambiando (figura 16.1). Un aparato apropiado sensible a la luz genera una señal que depende de la concentración de la sustancia absorbente; las técnicas modernas que utilizan impulsos y sensores láser controlados por computadora han permitido a los científicos muestrear concentraciones a intervalos muy frecuentes del orden de picosegundos (1 picosegundo = 10^{-12} segundos) o aun de femtosegundos (1 femtosegundo = 10^{-15} segundos). Mediante estos estudios se ha obtenido información sobre las reacciones muy rápidas, como las de transferencia de energía que resulta de la absorción de luz en la fotosíntesis.

A El colorante azul está reaccionando con un blanqueador, el cual lo convierte en producto incoloro. El color disminuye y al final desaparece. La velocidad de la reacción puede determinarse por medición repetitiva tanto de la intensidad del color como del tiempo en que éste desaparece. La concentración del colorante azul puede calcularse a partir de la intensidad de la coloración azul (por claridad, sólo se muestran las moléculas de colorante que no han reaccionado).



B Diagrama esquemático de un método para determinar la velocidad de reacción. Se hace pasar luz de longitud de onda a través de una cámara de reacción donde se encuentra una sustancia que la absorbe y cuya concentración está cambiando. El registro del cambio de la intensidad de la luz proporciona una medida del cambio de concentración de un reactivo o producto a medida que avanza la reacción.

Figura 16.1 Monitoreo de una reacción mediante el cambio de la intensidad del color.

► En reacciones donde intervienen gases, la velocidad de reacción puede relacionarse con el cambio de las presiones parciales. La presión de los gases y la concentración de los gases son directamente proporcionales.

$$PV = nRT \quad \text{o} \quad P = \frac{n}{V}RT = MRT$$

donde M es la molaridad.

Si el avance de una reacción causa un cambio en la cantidad total de moles de gas presente, el cambio de presión de la mezcla de reacción (mantenida a temperatura y volumen constantes) nos permite saber hasta dónde ha llegado una reacción. Por ejemplo, la descomposición del pentóxido de dinitrógeno, $N_2O_5(g)$, se ha estudiado por este método.

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

Por cada dos moles de N_2O_5 gaseoso que reaccionan, se forma un total de cinco moles de gas (cuatro moles de NO_2 y una mol de O_2). Mediante la ecuación de los gases ideales pueden relacionarse el incremento de presión que resulta y las moles totales de gas presentes, lo cual indica el grado en que ha ocurrido la reacción.

Una vez que se han medido los cambios de concentración de reactivos o productos con el tiempo, ¿cómo se describe la velocidad de una reacción? Considere una reacción hipotética.

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

En esta representación generalizada, a indica el coeficiente de la sustancia A en la ecuación química balanceada, b es el coeficiente de la sustancia B, etcétera. Por ejemplo, en la ecuación de descomposición anterior del N_2O_5, $a = 2$, A representa al N_2O_5, $c = 4$, C representa al NO_2, y así sucesivamente.

► Al igual que en el capítulo 15, la letra griega "delta", Δ, quiere decir "cambio de".

La cantidad de cada sustancia presente puede expresarse mediante su concentración, por lo general en términos de molaridad (mol/L), y se escribe entre corchetes [ ]. La velocidad a la cual procede una reacción puede describirse en términos de la velocidad a la que desaparece uno de los reactivos, $-\Delta[A]/\Delta t$ o $-\Delta[B]/\Delta t$, o de la velocidad a la cual aparece uno de los productos, $\Delta[C]/\Delta t$ o $\Delta[D]/\Delta t$. La velocidad de reacción debe ser positiva porque describe la reacción directa (de izquierda a derecha) en la cual se consumen A y B. La concentración de los reactivos A y B disminuye en el intervalo de tiempo Δt. Por lo tanto, $\Delta[A]/\Delta t$ y $\Delta[B]/\Delta t$ deben ser magnitudes *negativas*. Cuando se usa un reactivo, el propósito del signo negativo en la definición es hacer que la *velocidad* sea una magnitud positiva.

Los cambios de concentración se relacionan entre sí por la estequiometría de la ecuación balanceada. Por cada *a* mol/L que [A] disminuye, [B] debe disminuir por *b* mol/L, [C] debe aumentar *c* mol/L, y así sucesivamente. En el caso de la reacción de N_2O_5:

$$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

NO_2 se produce a una velocidad de $\frac{4}{2}$ o dos veces la rapidez con la que N_2O_5 desaparece. Por otro lado, O_2 se produce a $\frac{1}{2}$ o a la mitad de la rapidez con la que N_2O_5 se consume.

Lo que se quiere es describir la velocidad de reacción sobre la misma base; esto es, sin importar qué reactivo o producto se seleccione como medida. Para hacer esto pueden describirse las *moles de reacción* que tienen lugar por litro en un tiempo dado. Por ejemplo, en el caso del reactivo A

$$\left(\frac{1\text{ mol de rxn}}{a\text{ mol de A}}\right)\left(\begin{array}{c}\text{velocidad de}\\ \text{disminución en [A]}\end{array}\right) = -\left(\frac{1\text{ mol de rxn}}{a\text{ mol de A}}\right)\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right)$$

A NALICE

La velocidad de reacción *relativa* de la desaparición de reactivos y la formación de productos se basa en la estequiometría de la reacción.

Las unidades de velocidad de reacción son $\frac{\text{mol de rxn}}{\text{L}\cdot\text{tiempo}}$, que suelen simplificarse como $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{tiempo}}$ o moles $\cdot$ L^{-1} $\cdot$ tiempo^{-1}. Las unidades $\frac{\text{mol}}{\text{L}}$ corresponden a la molaridad, *M*, de modo que las unidades de velocidad de reacción también pueden escribirse como $\frac{M}{\text{tiempo}}$ o $M \cdot \text{tiempo}^{-1}$. En forma semejante, cada cambio de concentración se puede dividir entre su coeficiente en la ecuación balanceada. Colocando signos antes de cada término, se escribe la velocidad de reacción con base en la velocidad de cambio de concentración de cada especie.

▶ Las unidades de tiempo por lo general se expresan en segundos y se abrevian como s. De manera ocasional, se utilizan minutos (min), horas (h) o años (a) para reacciones más lentas.

$$\text{velocidad de reacción} = \overbrace{\frac{1}{a}\left(\begin{array}{c}\text{velocidad de}\\ \text{disminución}\\ \text{en [A]}\end{array}\right) = \frac{1}{b}\left(\begin{array}{c}\text{velocidad de}\\ \text{disminución}\\ \text{en [B]}\end{array}\right)}^{\text{en términos de reactivos}} = \overbrace{\frac{1}{c}\left(\begin{array}{c}\text{velocidad de}\\ \text{incremento}\\ \text{en [C]}\end{array}\right) = \frac{1}{d}\left(\begin{array}{c}\text{velocidad de}\\ \text{incremento}\\ \text{en [D]}\end{array}\right)}^{\text{en términos de productos}}$$

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{b}\left(\frac{\Delta[\text{B}]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{c}\left(\frac{\Delta[\text{C}]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{d}\left(\frac{\Delta[\text{D}]}{\Delta t}\right)$$

En esta representación se obtienen varias igualdades, cualquiera de las cuales puede usarse para relacionar los cambios de concentración observados con la velocidad de reacción.

Las expresiones que acaban de obtenerse describen la velocidad *promedio* en un periodo Δt. La expresión rigurosa de la velocidad en cualquier instante implica la derivada de la concentración respecto del tiempo.

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right),\ \frac{1}{c}\left(\frac{d[\text{C}]}{dt}\right),\text{ y así sucesivamente.}$$

Mientras más corto sea el periodo, más cercana será $\frac{\Delta(\text{concentración})}{\Delta t}$ a la derivada correspondiente.

Sugerencia para resolver problemas Signos y divisores de las expresiones de velocidad

Como analogía con las expresiones de velocidad de reacciones químicas, suponga que se preparan emparedados de sardina por el siguiente procedimiento:

$$2\text{ rebanadas de pan} + 3\text{ sardinas} + 1\text{ encurtido} \longrightarrow 1\text{ emparedado}$$

Conforme pasa el tiempo, el número de emparedados aumenta, de modo que Δ(emparedados) es positivo. La velocidad del proceso está dada por Δ(emparedado)/Δ(tiempo). En forma alternativa, se puede contar el número decreciente de encurtidos en varios tiempos. Como Δ(encurtido) es negativo, debe multiplicarse por (-1) para hacer que la velocidad sea positiva;

velocidad = −Δ(encurtido)/Δ(tiempo). Si se mide la velocidad por conteo de las rebanadas de pan, también se debe tomar en cuenta que las rebanadas de pan se consumen *dos veces* más rápido que los emparedados que se producen, de modo que velocidad = $-\frac{1}{2}$ (Δ(pan)/Δ(tiempo)). Las cuatro formas diferentes de describir la velocidad tienen el mismo valor numérico.

$$\text{velocidad} = \left(\frac{\Delta(\text{emparedados})}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta(\text{pan})}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{3}\left(\frac{\Delta(\text{sardinas})}{\Delta t}\right) = -\left(\frac{\Delta(\text{encurtidos})}{\Delta t}\right)$$

Considere como ejemplo químico específico la reacción en fase gaseosa que ocurre cuando se mezclan 1.000 mol de hidrógeno y 2.000 moles de cloruro de yodo a 230 °C en un recipiente cerrado de 1.000 litro.

$$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$$

Los coeficientes indican que desaparece una mol de H_2 por cada dos moles de ICl que desaparecen por cada mol de I_2 y dos moles de HCl que se forman. En otras palabras, la velocidad de desaparición de las moles de H_2 es la mitad de la velocidad de desaparición de las moles de ICl, y así sucesivamente; por lo tanto, la velocidad de reacción se expresa como

$$\text{velocidad de reacción} = \underbrace{\begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{disminución}\\ \text{en } [H_2]\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{disminución}\\ \text{en } [ICl]\end{pmatrix}}_{\text{en términos de reactivos}} = \underbrace{\begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{incremento}\\ \text{en } [I_2]\end{pmatrix} = \frac{1}{2}\begin{pmatrix}\text{velocidad de}\\ \text{incremento}\\ \text{en } [HCl]\end{pmatrix}}_{\text{en términos de productos}}$$

$$\text{velocidad de reacción} = -\left(\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[ICl]}{\Delta t}\right) = \left(\frac{\Delta[I_2]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[HCl]}{\Delta t}\right)$$

ANALICE

Suponga que un conductor recorre 60 kilómetros en una hora; su velocidad promedio se describe como 60 km/h. Esto no significa necesariamente que él manejó a una velocidad uniforme. Pudo haberse detenido en las señales de tránsito, parado a cargar combustible, conducir en momentos más rápido y en momentos más despacio. La *velocidad instantánea* (la velocidad a la que condujo en cualquier instante) pudo haber cambiado en forma notable.

En la tabla 16.1 aparece la concentración de los reactivos que va quedando a intervalos de tiempo de 1 segundo, comenzando con el tiempo de mezclado (t = 0 segundos). La velocidad de reacción *promedio* en cada intervalo de 1 segundo se indica en términos de la disminución de concentración del hidrógeno. Verifique que la velocidad de desaparición de ICl es el doble de la de H_2; por lo tanto, la velocidad de reacción también puede expresarse como velocidad $= -\frac{1}{2}(\Delta[ICl]/\Delta t$. En su lugar puede utilizarse el incremento de concentración de los productos. En la figura 16.2 se muestra la gráfica de la velocidad de cambio de la concentración de todos los reactivos y productos.

▶ Por ejemplo, la velocidad *promedio* en el intervalo de 1 a 2 segundos puede calcularse como

$$-\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = -\frac{(0.526 - 0.674)\text{ mol}\cdot L^{-1}}{(2 - 1)\text{ s}}$$
$$= 0.148 \text{ mol}\cdot L^{-1}s^{-1}$$
$$= 0.148\ M\cdot s^{-1}$$

Esto *no* significa que la reacción proceda a esta velocidad durante todo el intervalo.

Tabla 16.1 Datos de concentración y velocidad de la reacción de ICl 2.000 M y H_2 1.000 M a 230 °C

$H_2(g) + 2ICl(g) \longrightarrow I_2(g) + 2HCl(g)$		Velocidad promedio durante	
[ICl] (mol/L)	$[H_2]$ (mol/L)	el intervalo de $= -\frac{\Delta[H_2]}{\Delta t}$ $(M\cdot s^{-1})$	Tiempo (t) (segundos)
2.000	1.000		0
1.348	0.674	0.326	1
1.052	0.526	0.148	2
0.872	0.436	0.090	3
0.748	0.374	0.062	4
0.656	0.328	0.046	5
0.586	0.293	0.035	6
0.530	0.265	0.028	7
0.484	0.242	0.023	8

Con los datos de la tabla 16.1 se trazó una gráfica de la concentración de hidrógeno en función del tiempo (figura 16.3). La velocidad inicial, o la velocidad en el momento de mezclar los reactivos, es la pendiente negativa a $t = 0$. La velocidad de reacción *instantánea* al tiempo t (2.0 segundos, por ejemplo) es la pendiente negativa de la tangente a la curva al tiempo t. Advierta que la velocidad disminuye con el tiempo; las concentraciones más bajas de H_2 e ICl hacen que la reacción sea más lenta. Si se hubiera trazado la gráfica de la concentración de un producto en función del tiempo, la velocidad tendría relación con la pendiente *positiva* de la tangente al tiempo t.

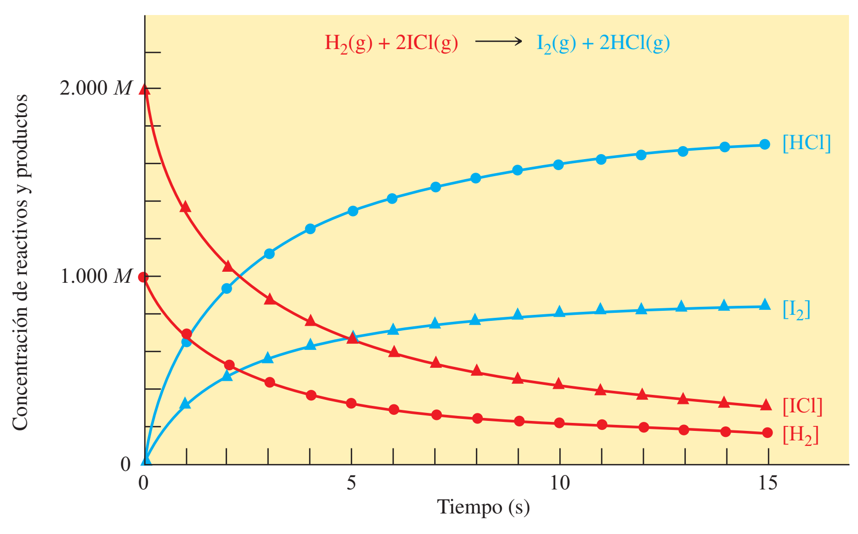


Figura 16.2 Gráfica de la concentración de reactivos y productos en función del tiempo de la reacción de H_2 1.000 *M* con ICl 2.000 *M* a 230 °C, con datos de la tabla 16.1 (y otros puntos más).

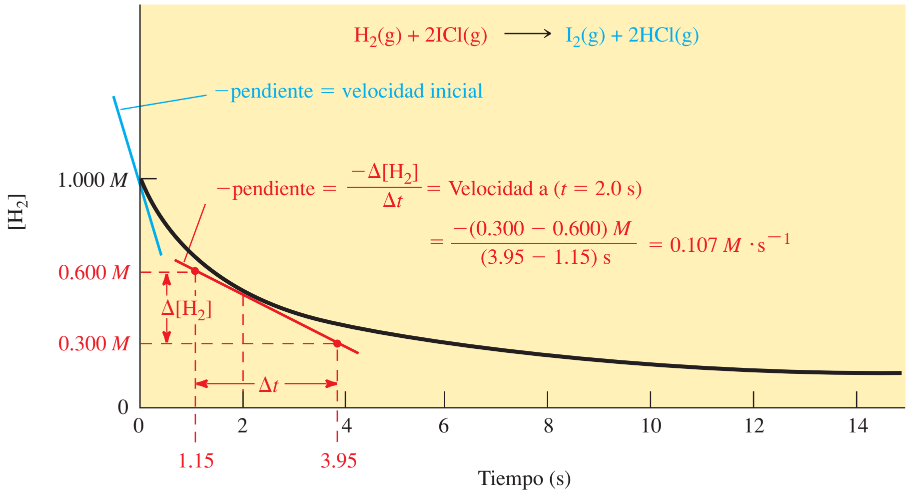


Figura 16.3 Gráfica de la concentración de H_2 en función del tiempo de la reacción de H_2 1.000 *M* con ICl 2.000 *M*. La velocidad de reacción instantánea a cualquier tiempo, *t*, es igual a la pendiente negativa de la tangente a esta curva al tiempo *t*. La velocidad de reacción inicial es igual a la pendiente negativa inicial ($t = 0$). Se ilustra la determinación de la velocidad instantánea a $t = 2$ segundos. (Si no recuerda cómo calcular la pendiente de una recta, consulte la figura 16.5.)

Ejemplo 16.1 Velocidad de reacción

En cierto tiempo, se observa que en la reacción $2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$ se está formando NO_2 a una velocidad de $0.0072\ \frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$.

a) ¿Cuál es la velocidad de cambio de $[O_2]$, $\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$, en $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$, a este tiempo?

b) ¿Cuál es la velocidad de cambio de $[N_2O_5]$, $\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$, en $\frac{\text{mol}}{\text{L}\cdot\text{s}}$, a este tiempo?

c) ¿Cuál es la velocidad de reacción a este tiempo?

Estrategia

Podemos usar las proporciones de moles (estequiometría) a partir de la ecuación balanceada para determinar las velocidades de cambio de otros productos y reactivos. Así, la velocidad de reacción puede ser derivada a partir de cualquiera de estas velocidades individuales.

Respuesta

a) De la ecuación balanceada se obtiene la proporción de reacción $\dfrac{1 \text{ mol de } O_2}{4 \text{ mol de } NO_2}$.

$$\text{velocidad de cambio de } [O_2] = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} = \frac{0.0072 \text{ mol de } NO_2}{L \cdot s} \times \frac{1 \text{ mol de } O_2}{4 \text{ mol de } NO_2} = 0.0018 \frac{\text{mol de } O_2}{L \cdot s}$$

b) La ecuación balanceada indica que se *consumen* 2 mol de N_2O_5 por cada 4 mol de NO_2 que se *forman*. Como $[N_2O_5]$ disminuye conforme $[NO_2]$ aumenta, la proporción de reacción debe escribirse como $\dfrac{-2 \text{ mol de } N_2O_5}{4 \text{ mol de } NO_2}$.

$$\text{velocidad de cambio de } [N_2O_5] = \frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} = \frac{0.0072 \text{ mol de } NO_2}{L \cdot s} \times \frac{-2 \text{ mol de } N_2O_5}{4 \text{ mol de } NO_2}$$

$$= -0.0036 \frac{\text{mol de } N_2O_5}{L \cdot s}$$

▶ La concentración de N_2O_5 disminuye; por lo tanto, su velocidad de cambio es negativa.

La velocidad de *cambio* de $[N_2O_5]$ con el tiempo, $\dfrac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}$, es de 0.0036 $\dfrac{\text{mol de } N_2O_5}{L \cdot s}$, un número *negativo*, porque el N_2O_5, un reactivo, se está consumiendo.

NALICE

Recuerde siempre dividir entre el coeficiente de reactivos o productos a fin de convertir la velocidad de cambio del reactivo o producto individuales en velocidad de la reacción global. La velocidad de reacción global siempre es positiva y se expresa por mol.

c) La velocidad de reacción puede calcularse a partir de la velocidad de disminución de la concentración de cualquier reactivo o de la velocidad de incremento de la concentración de cualquier producto.

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{2}\left(-0.0036 \frac{\text{mol}}{L \cdot s}\right) = 0.0018 \frac{\text{mol}}{L \cdot s}$$

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{1}{4}\left(\frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{4}\left(0.0072 \frac{\text{mol}}{L \cdot s}\right) = 0.0018 \frac{\text{mol}}{L \cdot s}$$

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{1}{1}\left(\frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}\right) = 0.0018 \frac{\text{mol}}{L \cdot s}$$

Se advierte que la velocidad de reacción es igual, no importa qué reactivo o producto se utilice para determinarla. Recuerde que en estas unidades mol se interpreta como “moles de reacción”.

Ahora debe resolver el ejercicio 10.

Factores que afectan la velocidad de reacción

A menudo se busca que una reacción tenga lugar con rapidez suficiente por razones prácticas, pero no tan rápido como para causar peligro. La combustión controlada de combustible en una máquina de combustión interna es un ejemplo de tal proceso. Por otra parte, se busca también que algunas reacciones indeseables, como la descomposición de alimentos, tengan lugar con más lentitud.

Cuatro factores influyen en forma determinante en la velocidad de las reacciones químicas.

1. Naturaleza de los reactivos
2. Concentración de los reactivos
3. Temperatura
4. Presencia de un catalizador

La comprensión de los efectos de estos factores ayuda a controlar la velocidad de las reacciones en forma deseable y satisfactoria. El estudio de estos factores permite incursionar en los

detalles de los procesos mediante los cuales ocurren las reacciones. Este tipo de estudio es la base de las teorías de la cinética química. A continuación se estudiarán estos factores y las teorías afines: teoría de las colisiones y teoría del estado de transición.

© Charles D. Winters

Dos alótropos del fósforo. El fósforo blanco (*arriba*) se enciende y arde con rapidez cuando se expone al oxígeno del aire; por esta razón se almacena en agua. El fósforo rojo (*abajo*) reacciona con el aire con más lentitud y puede almacenarse en contacto con el aire.

16.2 Naturaleza de los reactivos

El estado físico de las sustancias que reaccionan es importante para determinar su reactividad. Un charco de gasolina líquida puede arder con suavidad, pero sus vapores lo hacen en forma explosiva. Dos líquidos inmiscibles pueden reaccionar con lentitud en su interfaz, pero si están bien mezclados para tener más contacto, la reacción se acelera. El fósforo blanco y el fósforo rojo son formas sólidas distintas (alótropos) del fósforo elemental. El fósforo blanco se enciende cuando se expone al oxígeno del aire. En contraste, el fósforo rojo puede almacenarse en recipientes abiertos por mucho tiempo sin que haya indicio de reacción.

Se pueden mezclar muestras sólidas secas de sulfato de potasio, K_2SO_4, y nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$, y dejarse en esta condición durante muchos años sin que pueda apreciarse reacción alguna. Sin embargo, si se mezclan soluciones acuosas de estas dos sustancias, ocurre una reacción con rapidez en la cual se forma un precipitado blanco de sulfato de bario.

$$Ba_2{}^{+}(ac) + SO_4{}^{2-}(ac) \longrightarrow BaSO_4(s) \qquad \text{(ecuación iónica neta)}$$

La identidad química de los elementos y compuestos afecta la velocidad de reacción. El sodio metálico, por su baja energía de ionización y su fuerte capacidad de reducción, reacciona con rapidez con el agua a la temperatura ambiente. El calcio metálico tiene una energía de ionización mayor y reacciona con lentitud con el agua a la temperatura ambiente. Cuando se mezclan soluciones de ácidos fuertes y bases fuertes reaccionan con rapidez debido a que las interacciones comprenden, en esencia, atracción electrostática entre iones en solución. Las reacciones en las que se rompen enlaces covalentes suelen ser más lentas.

El grado de subdivisión de sólidos y líquidos puede ser crucial en la velocidad de reacción. Los trozos grandes de metales no arden. Sin embargo, muchos metales pulverizados con gran área de superficie (y, por lo tanto, más átomos expuestos al oxígeno del aire) arden con facilidad. Medio kilogramo de alambre de hierro delgado se oxida con más rapidez que un trozo de hierro de la misma masa. En ocasiones ocurren explosiones violentas en silos con elevador de granos, minas de carbón y fábricas de productos químicos en las cuales se producen grandes cantidades de sustancias en polvo. Estas explosiones son ejemplos del efecto de la gran área de superficie sobre la velocidad de reacción. La velocidad de reacción depende del área de superficie o el grado de subdivisión. El grado máximo de subdivisión hace posible que todas las moléculas (o átomos y iones) reaccionen en cualquier momento. Esta situación ocurre cuando los reactivos están en estado gaseoso o en solución.

© Charles D. Winters

El hierro en polvo arde muy rápido cuando se calienta en una llama. Se forma óxido de hierro.

© Charles D. Winters

La tiza pulverizada (en su mayor parte carbonato de calcio, $CaCO_3$), reacciona con rapidez con ácido clorhídrico diluido debido a la gran área superficial que tiene. Una barra de tiza tiene menor área superficial y, por lo tanto, reacciona con más lentitud.

16.3 Concentración de los reactivos: expresión de la ley de velocidad

A medida que cambia la concentración de los reactivos a temperatura constante, la velocidad de reacción cambia. La **expresión de la ley de velocidad** (o más sencillamente **ley de velocidad**) de una reacción se escribe para describir la manera en que su velocidad depende de la concentración. Esta ley de velocidad se deduce experimentalmente de cada reacción, para lo cual se estudia la variación de su velocidad con la concentración.

La expresión de la ley de velocidad de una reacción en la cual A, B, ... son los reactivos que tiene la forma general

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y \ldots$$

La constante k recibe el nombre de **constante de velocidad específica** (o sólo **constante de velocidad**) de la reacción a una temperatura en particular. Los valores de los exponentes, x y y, y de la constante, k, no necesariamente tienen relación con los coeficientes de la *ecuación química balanceada* de la reacción global, y deben determinarse por medios *experimentales*.

Las potencias a las cuales están elevadas las concentraciones, x y y, suelen ser enteros pequeños o cero; sin embargo, en ocasiones pueden ser fraccionarios o incluso negativos. Una potencia de *uno* significa que la velocidad es directamente proporcional a la concentración de ese reactivo; una potencia de *dos* significa que la velocidad es directamente proporcional al *cuadrado* de esa concentración; una potencia de *cero* significa que la velocidad no depende de la concentración de ese reactivo, *siempre que algo de reactivo esté presente*. Se dice que el valor de x es el orden de reacción respecto de A y que y es el orden de reacción respecto de B. El **orden de la reacción** global es la suma del orden de los reactivos, $x + y$. A continuación se dan algunos ejemplos de la ley de velocidad observada de algunas reacciones.

▶ Al orden de reacción respecto de un reactivo se le conoce simplemente como el orden de ese reactivo. El significado de *orden* en cinética es el mismo que en matemática.

1. $3NO(g) \longrightarrow N_2O(g) + NO_2(g)$ — velocidad $= k[NO]^2$
de segundo orden respecto del NO; de segundo orden global

2. $2NO_2(g) + F_2(g) \longrightarrow 2NO_2F(g)$ — velocidad $= k[NO_2][F_2]$
de primer orden respecto de NO_2 y de primer orden respecto de F_2; de segundo orden global

3. $2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$ — velocidad $= k[NO_2]^2$
de segundo orden respecto de NO_2; de segundo orden global

4. $H_2O_2(ac) + 3I^-(ac) + 2H^+(ac) \longrightarrow 2H_2O(\ell) + I_3^-(ac)$ — velocidad $= k[H_2O_2][I^-]$
de primer orden respecto de H_2O_2 y de primer orden respecto de I^-; de orden cero respecto de H^+; de segundo orden global

▶ Cualquier número elevado a la potencia cero es igual a 1. Aquí $[H^+]^0 = 1$.

Se advierte que los órdenes (exponentes) de la expresión de la ley de velocidad *pueden* o *no* coincidir con el coeficiente de la ecuación balanceada. *No* hay manera de predecir el orden a partir de la ecuación química global balanceada; el orden debe determinarse por medios experimentales.

Es importante recordar los siguientes puntos sobre esta constante de velocidad específica, k.

▶ En secciones posteriores se discutirán más detalles acerca de los valores y unidades de k.

1. Una vez que se conoce el orden de reacción, los datos experimentales deben usarse para determinar el valor de k de la reacción en condiciones adecuadas.
2. El valor que se determina corresponde a una *reacción específica*, representada por la ecuación balanceada.
3. Las unidades de k dependen del *orden global* de la reacción.
4. El valor que se determina no cambia con la concentración de los reactivos o productos.
5. El valor que se determina no cambia con el tiempo (sección 16.4).
6. El valor que se determina corresponde a la reacción *a una temperatura en particular* y varía si cambia la temperatura (sección 16.8).
7. El valor que se determina depende de la presencia de un *catalizador* (sección 16.9).

Ejemplo 16.2 Interpretación de la ley de velocidad

De una reacción hipotética

$$A + B + C \longrightarrow \text{productos}$$

se determinó que la ley de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[A][B]^2$$

¿Qué pasa con la velocidad de reacción cuando se efectúan los siguientes cambios de concentración?

a) Se triplica la concentración de A, sin modificar la concentración de B o C. *b*) Se triplica la concentración de B, sin modificar la concentración de A o C. *c*) Se triplica la concentración de C, sin modificar la concentración de A o B. *d*) Se triplican las tres concentraciones en forma simultánea.

Estrategia

Se interpreta la ley de velocidad para predecir los cambios de la velocidad de reacción. Se recuerda que el cambio de concentración de los reactivos no modifica el valor de *k*.

Respuesta

a) Se ve que la velocidad es directamente proporcional a la *primera potencia* de [A] y no se cambian [B] o [C]. Triplicar [A] (esto es, incrementar [A] por un factor de 3) hace que la velocidad de reacción aumente en un factor de $3^1 = 3$, de modo que se triplica la velocidad de reacción.

b) Se ve que la velocidad es directamente proporcional a la *segunda potencia* de [B], esto es, $[B]^2$. No se modifican [A] o [C]. Triplicar [B] (esto es, incrementar [B] por un factor de 3) hace que la velocidad de reacción aumente en un factor de $3^2 = 9$.

c) La velocidad de reacción es independiente de [C], de modo que modificar [C] no causa cambio alguno en la velocidad de reacción. (3°=1).

d) Triplicar todas las concentraciones causaría los cambios que se describieron en *a*), *b*) y *c*) en forma simultánea. La velocidad se incrementaría en un factor de 3 debido al cambio de [A], en un factor de 9 debido al cambio de [B] y no se vería afectada por el cambio de [C]. El resultado es que la velocidad de reacción se incrementa en un factor de $3^1 \times 3^2 = 3 \times 9 = 27$

Ahora debe resolver los ejercicios 14 y 15.

El cambio de reacción se eleva a la potencia representada por el orden del reactivo. Un error común es multiplicar el cambio de concentración por el orden y no aumentarlo a esa potencia.

El **método de las velocidades iniciales** puede utilizarse para deducir la ley de velocidad a partir de los datos de velocidad medidos en forma experimental. Comúnmente se conoce la concentración de todos los reactivos al comienzo de la reacción; por lo tanto, puede medirse la velocidad inicial de la reacción que corresponde a las concentraciones iniciales. Los siguientes datos tabulados corresponden a la reacción hipotética

$$A + 2B \longrightarrow C$$

a una temperatura específica. Los corchetes indican la concentración de las especies que reaccionan *al comienzo* de cada corrida experimental que aparece en la primera columna, o sea las concentraciones iniciales de cada experimento.

▶ En un experimento como éste suelen mantenerse iguales algunas concentraciones iniciales y variar las otras en factores simples, como 2 o 3, lo cual facilita evaluar el efecto de cada cambio en la velocidad.

Experimento	Inicial [A]		Inicial [B]		Velocidad de formación inicial de C	
1	$1.0 \times 10^{-2}\,M$	} — sin cambio (1→2)	$1.0 \times 10^{-2}\,M$	} — × 2 (1→2)	$1.5 \times 10^{-6}\,M \cdot s^{-1}$	} — × 2 (1→2)
2	$1.0 \times 10^{-2}\,M$	} — × 2 (2→3)	$2.0 \times 10^{-2}\,M$	} — sin cambio (2→3)	$3.0 \times 10^{-6}\,M \cdot s^{-1}$	} — × 4 (2→3)
3	$2.0 \times 10^{-2}\,M$		$2.0 \times 10^{-2}\,M$		$1.2 \times 10^{-5}\,M \cdot s^{-1}$	

Como en cada experimento se está describiendo la misma reacción, cada uno se rige por la misma expresión de la ley de velocidad. Esta expresión tiene la forma

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

Compare las velocidades iniciales de formación del producto (velocidades de reacción) de diferentes corridas experimentales para ver el efecto de los cambios de concentración de los reactivos sobre la velocidad de reacción. Esto nos permite calcular los valores de x y y luego de k.

Se ve que la concentración inicial de A es igual en los experimentos 1 y 2. En estos experimentos, cualquier cambio de la velocidad de reacción se debería a concentraciones iniciales diferentes de B, y si se comparan estos dos experimentos, se advierte que [B] cambió en un factor de

$$\frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 2.0 = \text{tasa de [B]}$$

La velocidad cambia en un factor de

$$\frac{3.0 \times 10^{-6}}{1.5 \times 10^{-6}} = 2.0 = \text{tasa de velocidad}$$

El exponente y puede deducirse de

$$\text{tasa de velocidad} = (\text{tasa de [B]})^y$$

$$2.0 = (2.0)^y \quad \text{por lo tanto,} \quad y = 1$$

La reacción es de primer orden respecto de [B]. Hasta aquí, se sabe que la expresión de la ley de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^1$$

Para evaluar x, se observa que la concentración de [A] es diferente en los experimentos 2 y 3. En estos dos experimentos, la concentración inicial de B es la misma, de modo que cualquier cambio de la velocidad de reacción sólo puede deberse a las concentraciones iniciales diferentes de A. Comparando estos dos experimentos, se ve que [A] se ha incrementado en un factor de

$$\frac{2.0 \times 10^{-2}}{1.0 \times 10^{-2}} = 2.0 = \text{tasa de [A]}$$

La velocidad cambia en un factor de

$$\frac{1.2 \times 10^{-5}}{3.0 \times 10^{-6}} = 4.0 = \text{tasa de velocidad}$$

El exponente x puede deducirse de

$$\text{tasa de velocidad} = (\text{tasa de [A]})^x$$

$$4.0 = (2.0)^x \quad \text{por lo tanto,} \quad x = 2$$

La reacción es de segundo orden en [A]. Ahora puede escribirse su expresión de la ley de velocidad como

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^2[\text{B}]$$

Ahora que se conocen los órdenes de reacción, se puede evaluar la constante de velocidad específica sustituyendo cualquiera de las tres series de datos en la expresión de la ley de velocidad. Con los datos del experimento 1 se obtiene

$$\text{velocidad}_1 = k[\text{A}]_1{}^2[\text{B}]_1 \qquad \text{o} \qquad k = \frac{\text{velocidad}_1}{[\text{A}]_1{}^2[\text{B}]_1}$$

$$k = \frac{1.5 \times 10^{-6}\, M \cdot \text{s}^{-1}}{(1.0 \times 10^{-2}\, M)^2(1.0 \times 10^{-2}\, M)} = 1.5\, M^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

A la temperatura que se hicieron las mediciones, la expresión de la ley de velocidad para esta reacción es

$$\text{velocidad} = k[\text{A}]^2[\text{B}] \qquad \text{o} \qquad \text{velocidad} = (1.5\, M^{-2} \cdot \text{s}^{-1})\, [\text{A}]^2[\text{B}]$$

El resultado puede verificarse evaluando k con los datos de otro de los experimentos.

ANALICE

Siempre que sea posible, escoja dos experimentos donde sólo un reactivo tenga concentraciones iniciales diferentes. Es posible calcular el orden para este reactivo a partir del efecto en el cambio de concentración en la velocidad inicial de la reacción.

ANALICE

Recuerde que la constante de velocidad específica k *no* cambia con la concentración; sólo un cambio de temperatura o la adición de un catalizador pueden modificar el valor de k.

▶ Las unidades de k dependen del orden global de la reacción, en consistencia con la conversión del producto de las concentraciones de la derecha y con la concentración/tiempo de la izquierda. En toda reacción de tercer orden global, las unidades de k son $M^{-2} \cdot$ tiempo^{-1}.

Sugerencia para resolver problemas Asegúrese de utilizar la velocidad de reacción

Con la expresión de la ley de velocidad siempre se obtiene la dependencia de *la velocidad de la reacción* sobre las concentraciones. Los datos del cálculo precedente describen la velocidad de formación del producto C; en la ecuación balanceada, el coeficiente de C es uno, de modo que la velocidad de reacción es igual a la velocidad de formación de C. Si el coeficiente de la sustancia que se va a medir hubiera sido 2, entonces, antes de comenzar el análisis, cada valor de la "velocidad de formación inicial" debe dividirse entre 2 para obtener la velocidad de reacción inicial. Por ejemplo, suponga que se mide la velocidad de formación de AB en la reacción

$$A2 + B2 \longrightarrow 2AB$$

Entonces

$$\text{velocidad de reacción} = \frac{1}{2}\left(\frac{\Delta[AB]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{2}\text{(velocidad de formación de AB)}$$

A continuación se analizaría la forma en que cambia esta velocidad de reacción conforme se modifica la concentración de reactivos.

© Charles D. Winters

Cuando se calienta en aire, la lana de acero resplandece pero no se quema con rapidez, debido a la baja concentración de O_2 en el aire (alrededor del 21%). Cuando se hace pasar oxígeno puro por el centro de la lana de vidrio vía un tubo poroso, la lana de acero arde vigorosamente debido a la accesibilidad mucho mayor de moléculas de O_2.

Un método alternativo

También puede usarse un enfoque algebraico sencillo para obtener los exponentes de la expresión de la ley de velocidad. Considere una serie de datos de velocidad semejantes a los que se dieron antes para la reacción hipotética

$$A + 2B \longrightarrow C$$

Experimento	inicial [A] (M)	inicial [B] (M)	Velocidad inicial de formación de C ($M \cdot s^{-1}$)
1	1.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	1.5×10^{-6}
2	1.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	3.0×10^{-6}
3	2.0×10^{-2}	1.0×10^{-2}	6.0×10^{-6}

Como en cada experimento se está describiendo la misma reacción, todos los experimentos se rigen por la misma expresión de la ley de velocidad.

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y$$

La concentración inicial de A es igual en los experimentos 1 y 2, de modo que cualquier cambio en la velocidad inicial en estos experimentos se deberá a la concentración inicial diferente de B. Para evaluar y, se despeja y de la relación de las expresiones de la ley de velocidad de estos dos experimentos. La primera expresión de la ley de velocidad se puede dividir entre los términos correspondientes de la segunda expresión de la ley de velocidad.

$$\frac{\text{velocidad}_1}{\text{velocidad}_2} = \frac{k[A]_1^x[B]_1^y}{k[A]_2^x[B]_2^y}$$

▶ No importa la forma en que se tome la relación. Se llega al mismo valor de y si la segunda expresión de la ley de velocidad se divide entre la primera. ¡Inténtelo!

El valor de k siempre se cancela de esta relación debido a que es constante a una temperatura dada. Las concentraciones iniciales de A son iguales. Por lo tanto, también se cancelan. Así, la expresión se simplifica a

$$\frac{\text{velocidad}_1}{\text{velocidad}_2} = \left(\frac{[B]_1}{[B]_2}\right)^y$$

En esta ecuación, la única incógnita es y. Si los datos de los experimentos 1 y 2 se sustituyen en la ecuación, se obtiene

$$\frac{1.5 \times 10^{-6}\,M \cdot s^{-1}}{3.0 \times 10^{-6}\,M \cdot s^{-1}} = \left(\frac{1.0 \times 10^{-2}\,M}{2.0 \times 10^{-2}\,M}\right)^y$$

$$0.5 = (0.5)^y \qquad \text{por lo tanto,} \qquad y = 1$$

Hasta este punto, se sabe que la expresión de la ley de velocidad es

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^1$$

A continuación se evalúa *x*. En los experimentos 1 y 3 la concentración inicial de B es igual; por lo tanto, cualquier cambio de la velocidad inicial en estos experimentos se deberá a las diferentes concentraciones iniciales de A. De la relación de las expresiones de la ley de velocidad de estos dos experimentos se despeja *x*. La tercera expresión de la ley de velocidad se divide entre los términos correspondientes de la primera expresión de la ley de velocidad.

$$\frac{\text{velocidad}_3}{\text{velocidad}_1} = \frac{k[A]_3^x[B]_3^1}{k[A]_1^x[B]_1^1}$$

Los valores de *k* y las concentraciones de B se cancelan porque son iguales; así, la expresión se simplifica a

$$\frac{\text{velocidad}_3}{\text{velocidad}_1} = \frac{[A]_3^x}{[A]_1^x} = \left(\frac{[A]_3}{[A]_1}\right)^x$$

$$\frac{6.0 \times 10^{-6}\ M\cdot s^{-1}}{1.5 \times 10^{-6}\ M\cdot s^{-1}} = \left(\frac{2.0 \times 10^{-2}\ M}{1.0 \times 10^{-2}\ M}\right)^x$$

$$4.0 = (2.0)^x \qquad \text{o} \qquad x = 2$$

La potencia a la que [A] está elevada en la expresión de la ley de velocidad es 2; por lo tanto, la expresión de la ley de velocidad de esta reacción es la misma que se obtuvo antes.

$$\text{velocidad} = k[A]^2[B]^1 \qquad \text{o} \qquad \text{velocidad} = k[A]^2[B]$$

Sugerencia para resolver problemas

Aunque usualmente se trabaja con valores de números enteros simples para órdenes de reactivos, pueden darse valores fraccionales. Para el orden fraccional, el valor no se puede determinar de manera tan simple. En el ejemplo anterior, si al duplicar la concentración de [A] cambiara la velocidad para un factor de 2.83, se obtendría:

$$2.83 = (2.0)^x$$

En este caso el valor de *x* no es obvio, pero se puede resolver fácilmente al tomar el logaritmo de cada lado y recordar que el logaritmo de A^x es $(x)(\log A)$.

$$\log(2.83) = (x)\log(2.0)$$

Al dividir log(2.0), se obtiene

$$x = \log(2.83)/\log(2.0)$$

$$x = 0.452/0.301 = 1.50$$

Por lo tanto, en este caso el orden de [A] es 1.5 o $[A]^{1.5}$.

Ejemplo 16.3 Método de las velocidades iniciales

Con los siguientes datos, determine la expresión de la ley de velocidad y el valor de la constante de velocidad de la reacción

$$2A + B + C \longrightarrow D + E$$

Experimento	Inicial [A]	Inicial [B]	Inicial [C]	Velocidad inicial de formación de E
1	0.20 *M*	0.20 *M*	0.20 *M*	$2.4 \times 10^{-6}\ M\cdot min^{-1}$
2	0.40 *M*	0.30 *M*	0.20 *M*	$9.6 \times 10^{-6}\ M\cdot min^{-1}$
3	0.20 *M*	0.30 *M*	0.20 *M*	$2.4 \times 10^{-6}\ M\cdot min^{-1}$
4	0.20 *M*	0.40 *M*	0.60 *M*	$7.2 \times 10^{-6}\ M\cdot min^{-1}$

▶ En la ecuación balanceada, el coeficiente de E es 1; por lo tanto, la velocidad de reacción es igual a la velocidad de formación de E.

Estrategia

La ley de velocidad es de la forma: velocidad $= k[A]^x[B]^y[C]^z$. Deben evaluarse *x*, *y*, *z* y *k*. Se sigue el razonamiento anterior; en esta presentación se usa el primer método.

▶ También puede seguirse el método algebraico alternativo anterior.

Respuesta

Dependencia de [B]: En los experimentos 1 y 3, las concentraciones iniciales de A y C no cambian; por lo tanto, cualquier cambio en la velocidad tiene que deberse al cambio de concentración de B. Sin embargo, aunque la concentración de B sea diferente, se ve que la velocidad es igual en los experimentos 1 y 3. En consecuencia, la velocidad de reacción es independiente de [B], de modo que $y = 0$ (orden cero). En el subsecuente razonamiento, los cambios de [B] pueden ignorarse. La ley de velocidad debe ser

▶ $[B]^0 = 1$

$$\text{velocidad} = k[A]^x[C]^z$$

Dependencia de [C]: En los experimentos 1 y 4, la concentración inicial de A es la misma; por lo tanto, el cambio que se observe en la velocidad se deberá por completo al cambio de [C], así que se comparan los experimentos 1 y 4 para obtener z.

▶ Resulta útil establecer las relaciones con la concentración mayor en el numerador a fin de que la relación sea > 1.

$$[C] \text{ aumentó en un factor de } \frac{0.60}{0.20} = 3.0 = \text{tasa de } [C]$$

La velocidad cambia en un factor de

$$\frac{7.2 \times 10^{-6}}{2.4 \times 10^{-6}} = 3.0 = \text{tasa de velocidad}$$

El exponente z puede deducirse de

$$\text{tasa de velocidad} = (\text{tasa de } [C])^z$$

$$3.0 = (3.0)^z \quad \text{o} \quad z = 1 \quad \text{La reacción es de primer orden en } [C].$$

Ahora se sabe que la ley de velocidad es de la forma

$$\text{velocidad} = k[A]^x[C]$$

Dependencia de [A]: Se utilizan los experimentos 1 y 2 para evaluar x, debido a que [A] cambia, [B] no importa y [C] no se altera. El cambio de velocidad que se observa *sólo* se debe al cambio de [A].

NALICE

Como sólo se está comparando el cambio de velocidad debido a cambios en la concentración de A, el coeficiente de 2 del reactivo A se cancela en la tasa, de modo que no desempeña ningún papel aquí.

$$[A] \text{ se ha incrementado por una factor de } \frac{0.40}{0.20} = 2.0 = \text{tasa de} [A]$$

La velocidad aumenta en un factor de

$$\frac{9.6 \times 10^{-6}}{2.4 \times 10^{-6}} = 4.0 = \text{tasa de velocidad}$$

El exponente x puede obtenerse de

$$\text{tasa de velocidad} = (\text{tasa de } [A])^x$$

$$4.0 = (2.0)^x \quad \text{por lo tanto} \quad x = 2 \quad \text{La reacción es de segundo orden en } [A].$$

A partir de estos resultados puede escribirse la expresión completa de la ley de velocidad.

$$\text{velocidad} = k[A]^2[B]^0[C]^1 \quad \text{o} \quad \text{velocidad} = k[A]^2[C]$$

La constante de velocidad específica puede evaluarse sustituyendo cualquiera de las cuatro series de datos en la expresión de la ley de velocidad que se acaba de deducir. Con los datos del experimento 2 se obtiene

$$\text{velocidad}_2 = k[A]_2^2[C]_2$$

$$k = \frac{\text{velocidad}_2}{[A]_2^2[C]_2} = \frac{9.6 \times 10^{-6}\, M \cdot \text{min}^{-1}}{(0.40\, M)^2(0.20\, M)} = 3.0 \times 10^{-4}\, M^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$$

La expresión de la ley de velocidad también puede escribirse incorporando el valor de k.

$$\text{velocidad} = (3.0 \times 10^{-4}\, M^{-2} \cdot \text{min}^{-1})[A]^2[C]$$

La expresión nos permite calcular la velocidad a la que tiene lugar esta reacción con cualquier concentración conocida de A y C (siempre que algo de B esté presente). Como se verá en breve, los cambios de temperatura modifican la velocidad de reacción, y este valor de k *sólo* tiene validez a la temperatura a la que se tomaron los datos.

Ahora debe resolver los ejercicios 17 y 18.

Sugerencia para resolver problemas Verifique la ley de velocidad que se dedujo

Si la ley de velocidad que se dedujo a partir de los datos de velocidades iniciales es correcta, no interesa qué serie de datos se haya usado para calcular *k*. Como comprobación, puede calcularse *k* varias veces, una de cada serie de datos experimentales de concentración y de velocidad. Si los valores del orden de reacción de la ley de velocidad que se dedujeron son correctos, entonces todas las series de datos experimentales darán el mismo valor de *k* (con ligeras variaciones por errores de redondeo); pero si los valores de este orden son incorrectos, entonces los valores de *k* variarán de manera considerable.

Ejemplo 16.4 Método de las velocidades iniciales

Utilice los siguientes datos de velocidad inicial para determinar la forma de la expresión de la ley de velocidad de la reacción

$$3A + 2B \longrightarrow 2C + D$$

Experimento	[A] inicial	[B] inicial	Velocidad inicial de formación de D
1	$1.00 \times 10^{-2}\ M$	$1.00 \times 10^{-2}\ M$	$6.00 \times 10^{-3}\ M \cdot \text{min}^{-1}$
2	$2.00 \times 10^{-2}\ M$	$3.00 \times 10^{-2}\ M$	$1.44 \times 10^{-1}\ M \cdot \text{min}^{-1}$
3	$1.00 \times 10^{-2}\ M$	$2.00 \times 10^{-2}\ M$	$1.20 \times 10^{-2}\ M \cdot \text{min}^{-1}$

Estrategia

La ley de velocidad es de la forma velocidad = $k[A]^x[B]^y$; no hay dos experimentos que tengan la misma [B] inicial, así que se utilizará el método alternativo que se vio antes para evaluar *x* y *y*.

Respuesta

La concentración inicial de A es igual en los experimentos 1 y 3. La tercera expresión de la ley de velocidad se divide entre los términos correspondientes de la primera

$$\frac{\text{velocidad}_3}{\text{velocidad}_1} = \frac{k[A]_3{}^x[B]_3{}^y}{k[A]_1{}^x[B]_1{}^y}$$

Las concentraciones iniciales de A son iguales, así que se cancelan, al igual que *k*; simplificando y luego sustituyendo los valores conocidos de la velocidad y de [B],

$$\frac{\text{velocidad}_3}{\text{velocidad}_1} = \frac{[B]_3{}^y}{[B]_1{}^y} \quad \text{o} \quad \frac{1.20 \times 10^{-2}\ M \cdot \text{min}}{6.00 \times 10^{-3}\ M \cdot \text{min}} = \left(\frac{2.00 \times 10^{-2}\ M}{1.00 \times 10^{-2}\ M}\right)^y$$

$$2.0 = (2.0)^y \quad \text{o} \quad y = 1 \quad \text{La reacción es de primer orden en [B].}$$

La concentración de [B] no es igual en ninguna de las dos corridas experimentales en la velocidad, de modo que se procederá de manera un poco distinta. Compare los experimentos 1 y 2. El cambio que se observa en la velocidad tiene que deberse a la *combinación* de los cambios de [A] y [B]. Podemos dividir la expresión de la segunda ley de velocidad entre los términos correspondientes de la primera, cancelar el valor igual de *k* y agrupar términos.

► Esto puede resolverse porque ya se determinó el orden de B.

$$\frac{\text{velocidad}_2}{\text{velocidad}_1} = \frac{k[A]_2{}^x[B]_2{}^y}{k[A]_1{}^x[B]_1{}^y} = \left(\frac{[A]_2}{[A]_1}\right)^x \left(\frac{[B]_2}{[B]_1}\right)^y$$

Ahora se insertan los valores conocidos de la velocidad y concentración y del exponente (orden) conocido [B] de 1.

$$\frac{1.44 \times 10^{-1}\ M \cdot \text{min}^{-1}}{6.00 \times 10^{-3}\ M \cdot \text{min}^{-1}} = \left(\frac{2.00 \times 10^{-2}\ M}{1.00 \times 10^{-2}\ M}\right)^x \left(\frac{3.00 \times 10^{-2}\ M}{1\ 00 \times 10^{-2}\ M}\right)^1$$

$$24.0 = (2.00)^x(3.00)$$

$$8.00 = (2.00)^x \quad \text{o} \quad x = 3 \quad \text{La reacción es de tercer orden en [A].}$$

La expresión de la ley de velocidad tiene la forma velocidad = $k[A]^3[B]$.

Ahora debe resolver el ejercicio 22.

16.4 Concentración en función del tiempo: ecuación integrada de velocidad

Es común que se desee saber qué concentración queda de un reactivo después de cierto tiempo especificado, o qué tanto tomaría para que se consumiera cierta cantidad de reactivos.

La ecuación que relaciona *concentración* y *tiempo* es la **ecuación integrada de velocidad**. También puede servir para calcular la **vida media**, $t_{1/2}$, de un reactivo, o sea el tiempo que tarda la mitad de un reactivo en convertirse en producto. La ecuación integrada de velocidad y la de vida media son diferentes en reacciones de orden distinto.

Se considerarán las relaciones de algunos casos sencillos. Si sabe cálculo, es posible que le interese derivar las ecuaciones integradas de velocidad. Este desarrollo se presenta en la parte Algo más al final de esta sección.

Reacciones de primer orden

En reacciones del tipo $aA \longrightarrow$ productos que son de *primer orden respecto* de A y de *primer orden global*, la ecuación integrada de velocidad es

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = akt \quad \text{(primer orden)}$$

▶ La variable *a* representa el coeficiente del reactivo A en la ecuación global balanceada.

$[A]_0$ es la concentración inicial del reactivo A y [A] es su concentración a un tiempo, *t*, luego de que comienza la reacción. Despejando *t* de esta relación, se obtiene

$$t = \frac{1}{ak}\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right)$$

Por definición, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$ a $t = t_{1/2}$. Por lo tanto,

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak}\ln\frac{[A]_0}{\frac{1}{2}[A]_0} = \frac{1}{ak}\ln 2$$

▶ Una vez transcurrido el tiempo $t_{1/2}$, la mitad de $[A]_0$ ha reaccionado; por lo tanto, queda la mitad de ésta.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak} \quad \text{(primer orden)}$$

Mediante esta expresión se relaciona la vida media de un reactivo con su constante de velocidad, *k*, *en una reacción de primer orden*. En estas reacciones, la vida media *no depende* de la concentración inicial de A. Ésta no tiene validez en reacciones de orden global distinto al primer orden.

▶ El decaimiento nuclear (capítulo 22) es un proceso de primer orden muy importante. Los ejercicios de final de capítulo incluyen cálculos de velocidad de decaimiento nuclear.

Ejemplo 16.5 Vida media: reacción de primer orden

Un compuesto A se descompone para formar B y C en una reacción de primer orden respecto de A y de primer orden global. A 25 °C, la constante de velocidad específica es de 0.0450 s^{-1}. ¿Cuál es la vida media de A a 25 °C?

$$A \longrightarrow B + C$$

Estrategia

En una reacción de primer orden, se usa la ecuación que se acaba de ver para $t_{1/2}$. El valor de *k* se da en el problema; el coeficiente del reactivo A es $a = 1$.

Respuesta

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{1(0.0450\ s^{-1})} = 15.4\ s$$

Después de 15.4 segundos de reacción, queda la mitad del reactivo original; por lo tanto, $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$.

Ahora debe resolver el ejercicio 37.

ANALICE

En muchos casos, en especial en aquellos que comprenden velocidad de decaimiento radiactivo, los coeficientes son de 1. En muchos libros no aparece *a* en la expresión de velocidad de primer orden, y se supone que es de uno, a menos que se indique otra cosa.

Sugerencia para resolver problemas

Si el problema que se está resolviendo pide o da tiempo, use la ecuación integrada de velocidad. Si le pide o da *velocidad*, use la expresión de la ley de velocidad.

Ejemplo 16.6 Concentración en función del tiempo: reacción de primer orden

La reacción $2N_2O_5(g) \longrightarrow 2N_2O_4(g) + O_2(g)$ sigue la ley de velocidad: velocidad $= k[N_2O_5]$, en la cual la constante de velocidad específica es $0.00840\ s^{-1}$ a cierta temperatura. *a*) Si a esta temperatura se introducen 2.50 moles de N_2O_5 en un recipiente de 5.00 litros, ¿cuántas moles de N_2O_5 quedarán luego de 1.00 minuto? *b*) ¿Cuánto tiempo tardará en reaccionar el 90% del N_2O_5 inicial?

Estrategia

Se aplica la ecuación integrada de velocidad de primer orden.

$$\ln\left(\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]}\right) = akt$$

a) Primero debe determinarse $[N_2O_5]_0$, la concentración molar inicial del N_2O_5. A continuación se despeja $[N_2O_5]$, la concentración molar después de 1.00 minuto. Debe recordarse que *k* y *t* tienen que expresarse en las mismas unidades de tiempo. Por último, la concentración molar del N_2O_5 se convierte en moles que permanecen. *b*) De la ecuación integrada de primer orden se despeja el tiempo requerido.

NALICE

Verifique que las unidades de tiempo sean las mismas. Los químicos suelen utilizar segundos (s) en constantes de velocidad específica.

Respuesta

a) La concentración inicial del N_2O_5 es

$$[N_2O_5]_0 = \frac{2.50\ \text{mol}}{5.00\ \text{L}} = 0.500\ M$$

Las otras magnitudes son

$a = 2 \qquad k = 0.00840\ s^{-1} \qquad t = 1.00\ \text{min} = 60.0\ \text{s} \qquad [N_2O_5] = \underline{?}$

La única incógnita de la ecuación integrada de velocidad es $[N_2O_5]$ después de 1.00 minuto. Ahora se despeja la incógnita. Como $\ln x/y = \ln x = \ln y$,

$$\ln\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} = \ln\,[N_2O_5]_0 - \ln\,[N_2O_5] = akt$$

$$\ln\,[N_2O_5] = \ln\,[N_2O_5]_0 - akt$$

$$= \ln\,(0.500) - (2)(0.00840\ s^{-1})(60.0\ s) = -0.693 - 1.008$$

$$\ln\,[N_2O_5] = -1.701$$

▶ inv ln $x = e^{\ln x}$

Cerciórese de saber cómo usar su calculadora para obtener *x* tomando la inversa de ln *x*.

Si se toma la inversa del logaritmo natural (antilogaritmo) en ambos miembros, se obtiene

$$[N_2O_5] = 1.82 \times 10^{-1}\ M$$

Luego de 1.00 minuto de reacción, la concentración de N_2O_5 es 0.182 *M*. Las moles de N_2O_5 que permanecen en el recipiente de 5.00 L son

$$\underline{?}\ \text{mol de } N_2O_5 = 5.00\ \text{L} \times \frac{0.182\ \text{mol}}{\text{L}} = 0.910\ \text{mol de } N_2O_5$$

b) Como la ecuación integrada de velocidad de *primer orden* se compone de una *relación* entre concentraciones, no es necesario que se obtenga el valor numérico de la concentración requerida. Cuando ya reaccionó el 90% del N_2O_5 inicial, permanece el 10%, o

$$[N_2O_5] = (0.100)[N_2O_5]_0$$

Esta sustitución se efectúa en la ecuación integrada de velocidad y despejamos el tiempo transcurrido, *t*.

$$\ln\frac{[N_2O_5]_0}{[N_2O_5]} = akt$$

$$\ln \frac{[N_2O_5]_0}{(0.100)[N_2O_5]_0} = (2)\,(0.00840\ s^{-1})t$$

$$\ln (10.0) = (0.0168\ s^{-1})t$$

$$2.302 = (0.0168\ s^{-1})t \qquad \text{o} \qquad t = \frac{2.302}{0.0168\ s^{-1}} = 137 \text{ segundos}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 34 y 38.

Sugerencia para resolver problemas ¿Tiene sentido su respuesta?

Se sabe que en el ejemplo 16.6 la cantidad de N_2O_5 debe disminuir. El resultado que se calculó, 0.910 mol de N_2O_5 luego de 1.00 minuto, es menor que la cantidad inicial, 2.50 moles N_2O_5, un resultado razonable. Si en la solución se hubiera obtenido una concentración *más grande* que la inicial, debe aceptarse que se cometió un error; por ejemplo, si se escribió en forma *incorrecta* la ecuación como

$$\ln \frac{[N_2O_5]}{[N_2O_5]_0} = akt$$

el resultado que se hubiera obtenido es $[N_2O_5] = 1.37\ M$, lo cual corresponde a 6.85 moles de N_2O_5. Esta cantidad de N_2O_5 es mayor que la que había al principio, y de inmediato vemos que es una respuesta inaceptable.

Reacciones de segundo orden

En reacciones del tipo $aA \longrightarrow$ productos que son de *segundo orden respecto de* A y de *segundo orden global*, la ecuación integrada de velocidad es

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \qquad \begin{pmatrix}\text{segundo orden de A,} \\ \text{segundo orden global}\end{pmatrix}$$

Para $t = t_{1/2}$, se tiene que $[A] = \frac{1}{2}[A]_0$. Entonces

$$\frac{1}{\frac{1}{2}[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = akt_{1/2}$$

Simplificando y despejando $t_{1/2}$, se obtiene la relación entre la constante de velocidad y $t_{1/2}$.

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} \qquad \begin{pmatrix}\text{segundo orden de A,} \\ \text{segundo orden global}\end{pmatrix}$$

En este caso, $t_{1/2}$ *depende de la concentración inicial de* A. En la figura 16.4 se ilustra el comportamiento distinto de la vida media en reacciones de primer orden y de segundo orden.

▶ Se le invita a efectuar las operaciones algebraicas para despejar $t_{1/2}$.

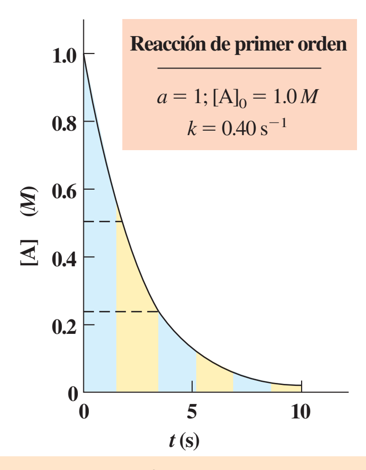
Ejemplo 16.7 Vida media: reacción de segundo orden

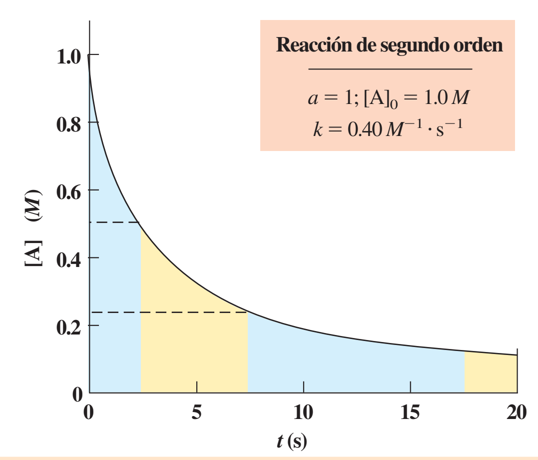
Se encontró que los compuestos A y B reaccionan para formar C y D en una reacción de segundo orden respecto de A y de segundo orden global. A 30 °C, la constante de velocidad es de 0.622 litro por mol por minuto. ¿Cuál es la vida media de A cuando se mezcla $4.10 \times 10^{-2}\ M$ de A con B en exceso?

$$A + B \longrightarrow C + D, \quad \text{velocidad} = k[A]^2$$

Estrategia

Ya que algo de B está presente, sólo la concentración de A afecta a la velocidad. La reacción es de segundo orden respecto de [A] y de segundo orden global, así que se utiliza la ecuación apropiada de la vida media.





A Gráfica de concentración en función del tiempo de una reacción de primer orden. Durante la primera vida media, 1.73 segundos, la concentración de A disminuye de 1.00 M a 0.50 M. Se necesitan 1.73 segundos más para que la concentración se reduzca de nuevo a la mitad, de 0.50 M a 0.25 M, y así sucesivamente. En una reacción de primer orden, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$; $t_{1/2}$ no depende de la concentración inicial en ese periodo. Reacción de segundo orden.

B Gráfica de concentración en función del tiempo de una reacción de segundo orden; se usaron los mismos valores de *a*, $[A]_0$ y *k* de la parte *a*). Durante la primera vida media, 2.50 segundos, la concentración de A bajó de 1.00 *M* a 0.50 *M*. La concentración bajó de nuevo a la mitad, de 2.50 a 7.50 segundos, de modo que la segunda vida media es de 5.00 segundos. Comenzando con 0.25 *M*, la vida media es de 10.00 segundos. En una reacción de segundo orden, $t_{1/2} = \frac{1}{ak\,[A]_0}$; $t_{1/2}$ es inversamente proporcional a la concentración al inicio de ese periodo.

Figura 16.4 Comparación de la disminución de primer y segundo orden en concentraciones de reactivos.

Respuesta

$$t_{1/2} = \frac{1}{ak[A]_0} = \frac{1}{(1)(0.622\,M^{-1} \cdot \text{min}^{-1})(4.10 \times 10^{-2}\,M)} = 39.2 \text{ min}$$

Ejemplo 16.8 Concentración en función del tiempo: reacción de segundo orden

La descomposición en fase gaseosa del NOBr es de segundo orden respecto de [NOBr], con $k = 0.810\,M^{-1} \cdot s^{-1}$ a 10 °C. Se inicia con NOBr $4 \times 10^{-3}\,M$ en un matraz a 10 °C. ¿Cuántos segundos tarda en consumirse $1.50 \times 10^{-3}\,M$ de este NOBr?

$$2NOBr(g) \longrightarrow 2NO(g) + Br_2(g) \qquad \text{velocidad} = k[NOBr]_2$$

Estrategia

Primero se determina la concentración de NOBr que permanece después de haberse consumido $1.50 \times 10^{-3}\,M$. A continuación se emplea la ecuación integrada de velocidad de segundo orden para determinar el tiempo que necesita para llegar a esa concentración.

Respuesta

$$\underline{?}\,M \text{ NOBr que permanece} = (0.00400 - 0.00150)M = 0.00250M = [NOBr]$$

Se despeja *t* de la ecuación integrada de velocidad $\frac{1}{[NOBr]} - \frac{1}{[NOBr]_0} = akt$ para t.

► El coeficiente de NOBr es $a = 2$.

$$t = \frac{1}{ak}\left(\frac{1}{[NOBr]} - \frac{1}{[NOBr]_0}\right) = \frac{1}{(2)(0.810\,M^{-1} \cdot s^{-1})}\left(\frac{1}{0.00250\,M} - \frac{1}{0.00400\,M}\right)$$

$$= \frac{1}{1.62\,M^{-1} \cdot s^{-1}}(400\,M^{-1} - 250\,M^{-1})$$

$$= 92.6 \text{ s}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 32.

Ejemplo 16.9 Concentración en función del tiempo: reacción de segundo orden

Considere la reacción del ejemplo 16.8 a 10 °C. Si se comienza con NOBr $2.40 \times 10^{-3}\ M$, ¿qué concentración de NOBr quedará luego de 5.00 minutos de reacción?

Estrategia

Se utiliza la ecuación integrada de velocidad de segundo orden para obtener la concentración de NOBr que permanece luego de transcurrido $t = 5.00$ minutos.

Respuesta

De nuevo se comienza con la expresión $\frac{1}{[\text{NOBr}]} - \frac{1}{[\text{NOBr}]_0} = akt$. A continuación se despeja [NOBr] y se sustituyen los valores que se conocen.

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} - \frac{1}{2.40 \times 10^{-3}\ M} = (2)\ (0.810\ M^{-1} \cdot \text{s}^{-1})\ (5.00\ \text{min}) \left(\frac{60\ \text{s}}{1\ \text{min}}\right)$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} - 4.17 \times 10^{2}\ M^{-1} = 486\ M^{-1}$$

$$\frac{1}{[\text{NOBr}]} = 486\ M^{-1} + 417\ M^{-1} = 903\ M^{-1}$$

$$[\text{NOBr}] = \frac{1}{903\ M^{-1}} = 1.11 \times 10^{-3}\ M \qquad \text{(permanece el 46.2\% sin reaccionar)}$$

Por lo tanto, en los primeros cinco minutos reaccionó el 53.8% de la concentración inicial de NOBr; esto resulta razonable, ya que, como puede verificarse con facilidad, la vida media inicial de la reacción es de 257 segundos o 4.29 minutos.

Ahora debe resolver los ejercicios 33 y 36.

Reacción de orden cero

En una reacción $a\text{A} \longrightarrow$ productos que es de orden cero, la velocidad de reacción es independiente de la concentración. Puede escribirse la expresión de la ley de velocidad como

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right) = k$$

La ecuación integrada de velocidad correspondiente es

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - akt \qquad \text{(orden cero)}$$

y la vida media es

$$t_{1/2} = \frac{[\text{A}]_0}{2ak} \qquad \text{(orden cero)}$$

En la tabla 16.2 se resumen las relaciones que se presentaron en las secciones 16.3 y 16.4.

Tabla 16.2 Resumen de las relaciones de los diversos órdenes de la reacción $a\text{A} \longrightarrow$ productos

	Orden		
	Cero	*Primero*	*Segundo*
Expresión de la ley de velocidad	velocidad $= k$	velocidad $= k[\text{A}]$	velocidad $= k[\text{A}]^2$
Ecuación integrada de velocidad	$[\text{A}] = [\text{A}]_0 - akt$	$\ln \frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = akt$	$\frac{1}{[\text{A}]} - \frac{1}{[\text{A}]_0} = akt$
Vida media, $t_{1/2}$	$\frac{[\text{A}]_0}{2ak}$	$\frac{\ln 2}{ak} = \frac{0.693}{ak}$	$\frac{1}{ak[\text{A}]_0}$

Sugerencia para resolver problemas ¿Qué ecuación debe usarse?

¿Cómo puede saber qué ecuación usar para resolver un problema particular?

1. Debe decidirse si usar la expresión de la ley de velocidad o la ecuación integrada de velocidad. Recuerde que

   en la *expresión de la ley de velocidad* se relacionan *velocidad y concentración*

   en tanto que

   en la *ecuación integrada de velocidad* se relacionan *tiempo y concentración*

   Cuando se necesite calcular la *velocidad* que corresponde a concentraciones en particular, o la concentración necesaria para obtener la velocidad deseada, debe utilizarse la expresión de la ley de velocidad. Cuando aparezca el *tiempo* en el problema, debe utilizarse la ecuación integrada de velocidad .

2. Debe seleccionarse la forma de la expresión de la ley de velocidad o la ecuación integrada de velocidad (orden cero, primero o segundo) que sea apropiada según el orden de la reacción. En la tabla 16.2 aparece un resumen de éstas; una de las siguientes opciones suele ser de utilidad para que se decida.

   a. En el enunciado del problema puede indicarse en forma explícita el orden de reacción.
   b. Puede tenerse como dato la expresión de la ley de velocidad; por lo tanto, puede decirse el orden de reacción con base en los exponentes de esa expresión.
   c. Pueden tenerse como dato las unidades de la constante de velocidad específica, k, en cuyo caso estas unidades establecidas pueden interpretarse para decir el orden de reacción.

Orden	Unidades de k
0	$M \cdot \text{tiempo}^{-1}$
1	tiempo^{-1}
2	$M^{-1} \cdot \text{tiempo}^{-1}$

ANALICE

Muchos estudiantes no se dan cuenta de que es más fácil deducir las unidades de las reacciones de orden cero, primer orden y segundo orden que memorizarlas.

Un método para evaluar el orden de reacción se basa en la comparación de vidas medias sucesivas. Como se vio, en una reacción de primer orden, $t_{1/2}$ no depende de la concentración inicial. Puede medirse el tiempo que se requiere para que las concentraciones diferentes de un reactivo se reduzcan a la mitad de su valor original. Si este tiempo permanece constante, es un indicio de que la reacción es de primer orden respecto de ese reactivo y de primer orden global (figura 16.4a). En contraste, en los demás órdenes de reacción, $t_{1/2}$ va cambiando según sea la concentración inicial. En una reacción de segundo orden, los valores sucesivos de $t_{1/2}$ que se miden van aumentando en un factor de 2 conforme $[\text{A}]_0$ va disminuyendo en un factor de 2 (figura 16.4b). $[\text{A}]_0$ se mide *al comienzo de cada periodo de medición en particular.*

▶ Debe probarse este método con los datos de concentración en función del tiempo del ejemplo 16.10, cuya gráfica aparece en la figura 16.8b.

ALGO MÁS

Derivación de las ecuaciones integradas de velocidad

La derivación de la ecuación integrada de velocidad es un ejemplo del uso del cálculo en química. La siguiente derivación corresponde a una reacción que se supone de primer orden respecto del reactivo A y de primer orden global.

Como se demostrará en esta sección, se pueden utilizar los resultados de esta derivación aunque no se haya estudiado cálculo. Para la reacción

$$a\text{A} \longrightarrow \text{productos}$$

la velocidad se expresa como

$$\text{velocidad} = -\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right)$$

En una reacción de primer orden, la velocidad es proporcional a la primera potencia de [A].

$$-\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right) = k\,[\text{A}]$$

En términos del cálculo, el cambio durante un tiempo infinitesimalmente corto *dt* se expresa como la derivada de [A] con respecto del tiempo.

$$-\frac{1}{a}\frac{d[\text{A}]}{dt} = k\,[\text{A}]$$

Separando variables, se obtiene

$$-\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = (ak)dt$$

Esta ecuación se integra entre límites: conforme la reacción avanza desde el tiempo = 0 (el comienzo de la reacción) al tiempo = *t* transcurrido, la concentración de A pasa de $[\text{A}]_0$, su valor inicial, a [A], la concentración que queda luego del tiempo *t*:

$$-\int_{[\text{A}]_0}^{[\text{A}]}\frac{d[\text{A}]}{[\text{A}]} = ak\int_0^t dt$$

El resultado de la integración es

$$-(\ln[\text{A}] - \ln[\text{A}]_0) = ak(t-0) \qquad \text{o} \qquad \ln[\text{A}]_0 - \ln[\text{A}] = akt$$

Si se recuerda que $\ln(x) - \ln(y) = \ln(x/y)$, se obtiene

$$\ln\frac{[\text{A}]_0}{[\text{A}]} = akt \qquad \text{(primer orden)}$$

Esta es la ecuación integrada de velocidad de una reacción que es de primer orden respecto del reactivo A y de primer orden global.

Se pueden derivar en forma semejante otras ecuaciones de velocidad integradas a partir de otras leyes de velocidad sencillas. En el caso de una reacción $a\text{A} \rightarrow$ productos que sea de segundo orden respecto del reactivo A y de segundo orden global, la ecuación de velocidad puede escribirse como

$$-\frac{d[\text{A}]}{a\,dt} = k[\text{A}]^2$$

▶ $-\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[\text{A}]}{\Delta t}\right)$ representa la velocidad promedio en un intervalo finito de tiempo Δt.

$-\frac{1}{a}\left(\frac{d[\text{A}]}{dt}\right)$ implica un cambio en un intervalo de tiempo infinitesimalmente corto *dt*, de modo que éste representa la reacción *instantánea*.

De nuevo, usando los métodos del cálculo se puede separar variables, integrar y reordenar para obtener la ecuación integrada de velocidad de segundo orden correspondiente.

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \qquad \text{(segundo orden)}$$

Para la reacción aA $\longrightarrow$ productos que es orden cero global, la ecuación de velocidad puede escribirse como

$$-\frac{d[A]}{adt} = k$$

En este caso, la derivación ya descrita conduce a la ecuación de velocidad

$$[A] = [A]_0 - akt \qquad \text{(orden cero)}$$

ALGO MÁS

Uso de las ecuaciones integradas de velocidad para determinar el orden de reacción

A menudo el análisis de la pendiente y la intersección de un gráfico de línea recta puede ayudar al analizar los datos. Recuerde que la ecuación de una línea recta puede escribirse como

$$y = mx + b$$

donde y es la variable que se traza en el eje de las ordenadas (eje vertical), x es la variable que se traza en el eje de las abscisas (eje horizontal), m es la pendiente de la línea y b es la intersección (ordenada al origen) de la línea con el eje y (figura 16.5).

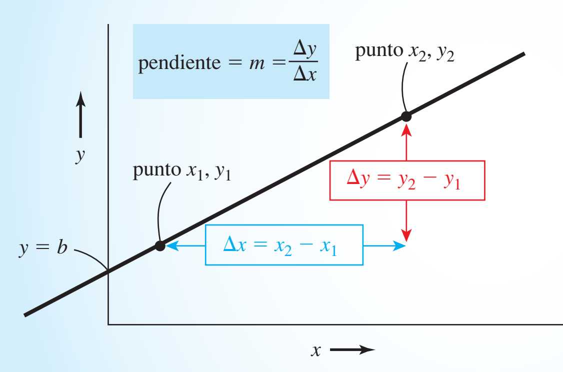


Figura 16.5 Gráfica de la ecuación $y = mx + b$, donde m y b son constantes. La pendiente de la línea (en este caso positiva) es igual a m; la intersección con el eje y es igual a b.

La ecuación integrada de velocidad puede ayudar a analizar datos de concentración en función del tiempo para determinar el orden de reacción. Puede reordenarse la ecuación integrada de velocidad de primer orden

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = akt$$

como sigue. El logaritmo de un cociente, ln(x/y) es igual a la diferencia de los logaritmos, ln x − ln y, de modo que puede escribirse

$$\ln [A]_0 - \ln [A] = akt \qquad \text{o} \qquad \ln[A] = -akt + \ln [A]_0$$

Si se comparan las dos últimas ecuaciones, se encuentra que [A] puede interpretarse como y, y t como x.

$$\underbrace{\ln [A]}_{\displaystyle \downarrow \atop \displaystyle y} = \underbrace{-\ ak}_{\displaystyle \downarrow \atop \displaystyle m}\underbrace{t}_{\displaystyle \downarrow \atop \displaystyle x} + \underbrace{\ln [A]_0}_{\displaystyle \downarrow \atop \displaystyle b}$$

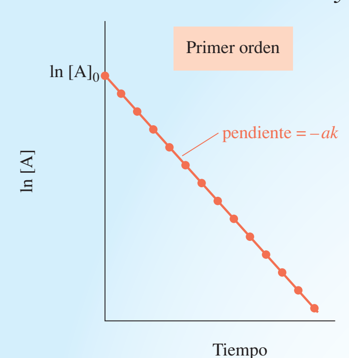


Figura 16.6 Gráfica de ln[A] en función del tiempo de una reacción aA $\longrightarrow$ productos que sigue una cinética de primer orden. La observación de que esta gráfica genera una línea recta confirma que la reacción es de primer orden respecto de [A] y de primer orden global; esto es, velocidad = k[A]. La pendiente de la recta es igual a $-ak$. Debido a que a y k son números positivos, la pendiente de la línea siempre es negativa. Los logaritmos son adimensionales, así que las unidades de la pendiente son (tiempo)$^{-1}$. El logaritmo de una cantidad menor que 1 es negativo. Como los puntos de los datos de concentración son menores que 1 molar, tendrán valores negativos y aparecen abajo del eje del tiempo.

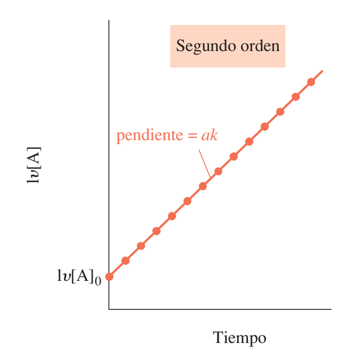


Figura 16.7 Gráfica de 1/[A] en función del tiempo de una reacción aA $\longrightarrow$ productos que sigue una cinética de segundo orden. La observación de que esta gráfica produce una línea recta confirma que la reacción es de segundo orden respecto de [A] y de segundo orden global; esto es, velocidad = k[A]^2. La pendiente es igual a ak. Debido a que a y k siempre son números positivos, la pendiente de la línea siempre es positiva. Como la concentración no puede ser negativa, 1/[A] siempre es positiva y la línea siempre está arriba del eje del tiempo.

Conforme la reacción procede, la cantidad $-ak$ es constante, de modo que puede interpretarse como m. La concentración inicial de A es fija, así que ln $[A]_0$ es constante en cada experimento y ln $[A]_0$ puede interpretarse como b; por lo tanto, es de esperarse que la gráfica de ln [A] en función del tiempo de una reacción de primer orden dé una línea recta (figura 16.6) cuya pendiente es igual a $-ak$ y la ordenada al origen igual a ln $[A]_0$.

Puede procederse en forma semejante con la ecuación integrada de velocidad de una reacción que es de segundo orden respecto de A y de segundo orden global. Se reordena

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt \qquad \text{para tener} \qquad \frac{1}{[A]} = akt + \frac{1}{[A]_0}$$

De nuevo, si esta ecuación se compara con la de una línea recta, se observa que una gráfica de 1/[A] en función del tiempo es una línea recta (figura 16.7). La pendiente de la línea sería igual a ak y la ordenada al origen igual a $1/[A]_0$.

En el caso de la reacción de orden cero, la ecuación integrada de velocidad puede reordenarse

$$[A]_0 - [A] = akt \qquad \text{a} \qquad [A] = -akt + [A]_0$$

Si esta ecuación se compara con la de una línea recta, se obtiene una línea recta cuando se traza una gráfica de la concentración en función del tiempo, [A] en función de t. La pendiente de esta línea es $-ak$ y la ordenada al origen es $[A]_0$.

Esta explicación sugiere otra manera de deducir una expresión de la ley de velocidad desconocida a partir de datos de concentración experimentales. El enfoque siguiente es de especial utilidad en cualquier reacción de descomposición, una en la que sólo interviene un reactivo.

$$aA \longrightarrow \text{productos}$$

Con los datos se traza una gráfica en formas diversas como se acaba de sugerir, y *si* la reacción siguiera una cinética de orden cero, *entonces* una gráfica de [A] en función del tiempo produciría una línea recta; sin embargo, *si* la reacción siguiera una cinética de primer orden, *entonces* una gráfica de ln [A] en función del tiempo produciría una línea recta cuya pendiente podría tomarse para obtener un valor de k. *Si* la reacción fuera de segundo orden respecto de A y de segundo orden global, *entonces* ninguna de las gráficas produciría una línea recta; pero una gráfica de 1/[A] en función de t si la produciría. Si ninguna de estas gráficas produjera una línea recta (dentro de la dispersión que se espera debido a errores experimentales), entonces se sabría que ninguno de estos es el orden correcto (ley de velocidad) de la reacción. Pueden trazarse gráficas para idear otros tipos de orden, así como pruebas gráficas de expresiones de la ley de velocidad en que intervenga más de un reactivo, pero estos temas superan el alcance de este libro. El enfoque gráfico que acaba de describirse se ilustra en el siguiente ejemplo.

▶ No es posible que *todas* las gráficas que aquí se sugieren produzcan una línea recta para una reacción dada; sin embargo, la no linealidad de las gráficas puede no llegar a ser tan obvia si los tiempos de reacción que se utilizan son demasiado cortos. En la práctica, las tres líneas podrían parecer rectas; entonces debe intuirse que es necesario observar una reacción por más tiempo.

Tiempo (min)	[A] (mol/L)
0.00	2.000
2.00	1.107
4.00	0.612
6.00	0.338
8.00	0.187
10.00	0.103

Ejemplo 16.10 Determinación gráfica del orden de reacción

La reacción A $\rightarrow$ B + C se lleva a cabo a una temperatura dada. A medida que la reacción procede, se mide la molaridad del reactivo, [A], a varios tiempos. Los datos que se observan aparecen en el margen. *a*) Trace una gráfica de [A] en función del tiempo. *b*) Trace una gráfica de ln [A] en función del tiempo. *c*) Trace una gráfica de 1/[A] en función del tiempo. *d*) ¿Cuál es el orden de la reacción? *e*) Escriba la expresión de la ley de velocidad de la reacción. *f*) ¿Cuál es el valor de k a esta temperatura?

Estrategia

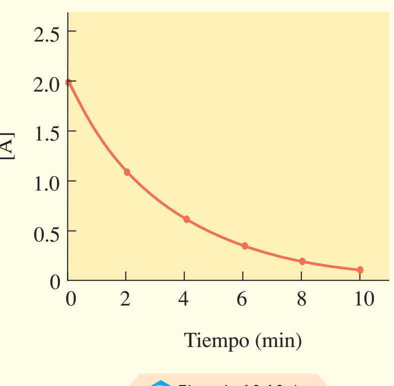
En las partes *a*), *b*) y *c*) se utilizan los datos observados para trazar las gráficas que se piden, calculando valores relacionados cuando se necesite. d) Puede determinar el orden de la reacción observando cuál de estas gráficas produce una línea recta. *e*) Una vez que se conoce el orden de la reacción, puede escribirse la expresión de la ley de velocidad. *f*) El valor de k puede determinarse a partir de la pendiente de la gráfica que produjo una línea recta.

Respuesta

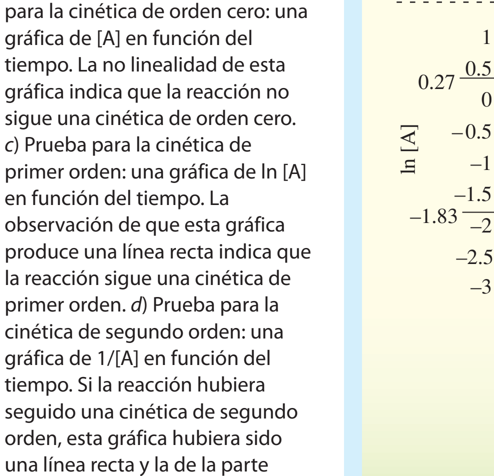
***a*)** La gráfica de [A] en función del tiempo es la que aparece en la figura 16.8b.
***b*)** Primero se usan los datos dados para calcular la columna ln [A] de la figura 16.8a. Estos datos se utilizan para trazar la gráfica de ln [A] en función del tiempo, como se muestra en la figura 16.8c.
***c*)** Los datos dados se usan para calcular la columna 1/[A] de la figura 16.8a, luego se traza la gráfica de 1/[A] en función del tiempo, como se muestra en la figura 16.8d.
***d*)** Resulta evidente que la gráfica de ln [A] en función del tiempo de la respuesta *b*) es una línea recta. Esto nos dice que la reacción es de primer orden respecto de [A].
***e*)** En la forma de una expresión de la ley de velocidad, la respuesta a la parte *d*) es velocidad = k[A].

Tiempo (min)	[A]	ln [A]	1υ[A]
0.00	2.000	0.693	0.5000
2.00	1.107	0.102	0.9033
4.00	0.612	–0.491	1.63
6.00	0.338	–1.085	2.95
8.00	0.187	–1.677	5.35
10.00	0.103	–2.273	9.71

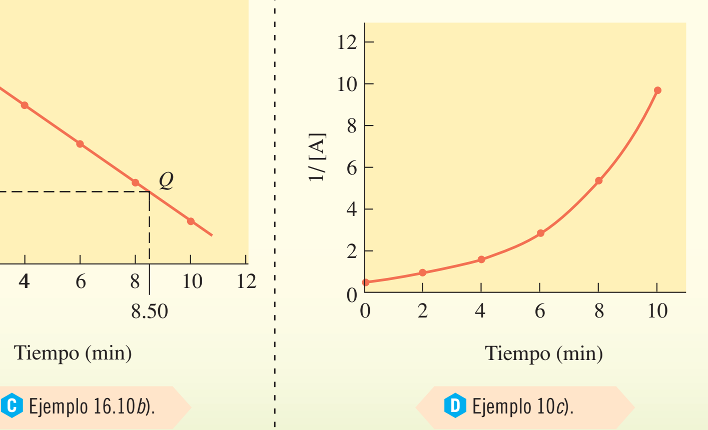
A Datos del ejemplo 10.10



B Ejemplo 16.10*a*).



C Ejemplo 16.10*b*).



D Ejemplo 10*c*).

Figura 16.8 Conversión de datos y gráficas del ejemplo 16.10. *a*) Los datos se usan para calcular las dos columnas ln [A] y 1/[A]. *b*) Prueba para la cinética de orden cero: una gráfica de [A] en función del tiempo. La no linealidad de esta gráfica indica que la reacción no sigue una cinética de orden cero. *c*) Prueba para la cinética de primer orden: una gráfica de ln [A] en función del tiempo. La observación de que esta gráfica produce una línea recta indica que la reacción sigue una cinética de primer orden. *d*) Prueba para la cinética de segundo orden: una gráfica de 1/[A] en función del tiempo. Si la reacción hubiera seguido una cinética de segundo orden, esta gráfica hubiera sido una línea recta y la de la parte *c*) no.

f) Se utiliza la gráfica de la línea recta de la figura 16.8c para obtener el valor de la constante de velocidad de esta reacción de primer orden mediante la relación

$$\text{Pendiente} = -ak \qquad \text{o} \qquad k = -\frac{\text{pendiente}}{a}$$

Para determinar la pendiente de la línea recta se toman dos puntos cualesquiera, como *P* y *Q*, de la línea; a partir de sus coordenadas, se calcula

$$\text{Pendiente} = \frac{\text{cambio en la ordenada}}{\text{cambio en la abscisa}} = \frac{(-1.83) - (0.27)}{(8.50-1.50)\ \text{min}} = -0.300\ \text{min}^{-1}$$

$$k = -\frac{\text{pendiente}}{a} = -\frac{-\ 0.300\ \text{min}^{-1}}{1} = 0.300\ \text{min}^{-1}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 42 y 43.

La interpretación gráfica de los datos de concentración en función del tiempo de algunos casos de orden de reacción comunes se resume en la tabla 16.3.

1. Si se estuviera tratando con datos experimentales reales, existiría cierto error en cada punto de los datos de la gráfica. Por esta razón *no* deben usarse puntos de datos experimentales para determinar la pendiente. Errores aleatorios del orden de sólo el 10% llevarían a errores de más del 100% en las pendientes con base en sólo dos puntos. En su lugar, debe trazarse la mejor línea recta y entonces utilizar los puntos que se encuentren sobre la línea para calcular la pendiente. Los errores se difuminan aún más seleccionando puntos que estén muy separados.
2. Recuerde que las ordenadas son las del eje vertical y las abscisas las del eje horizontal. Si no se tiene cuidado en mantener los puntos en el mismo orden en el numerador y denominador, se va a obtener el signo equivocado de la pendiente.

Tabla 16.3 Interpretación gráfica de órdenes diversos de la reacción *a*A ⟶ productos

	Orden		
	Cero	*Primero*	*Segundo*
Gráfica que da una línea recta	[A] en función de t	ln [A] en función de t	$\frac{1}{[A]}$ en función de t
Dirección de la pendiente de la línea recta	descendente con el tiempo	descendente con el tiempo	ascendente con el tiempo
Ecuación integrada de velocidad	$-ak$	$-ak$	ak
Interpretación de la intersección	$[A]_0$	$\ln [A]_0$	$\frac{1}{[A]_0}$

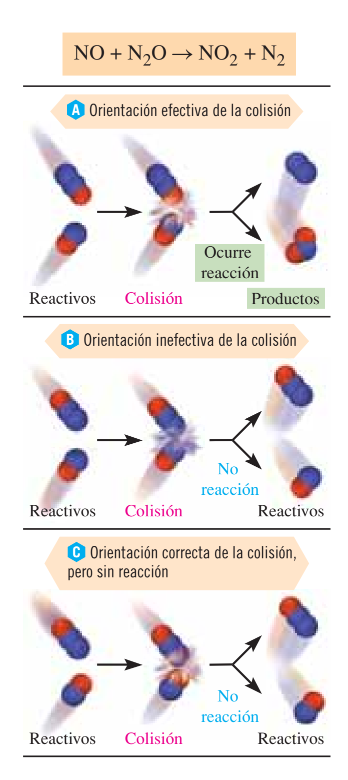


Figura 16.9 Algunas colisiones posibles entre las moléculas de NO y N_2O en fase gaseosa. *a*) Colisión que podría ser efectiva para producir la reacción. *b*), *c*) Colisiones que serían inefectivas. Las moléculas deben tener la orientación apropiada entre sí y poseer la energía suficiente para reaccionar.

16.5 Teoría de las colisiones de la velocidad de reacción

La noción fundamental de la **teoría de las colisiones de la velocidad de reacción** es que, para que una reacción ocurra, las moléculas, átomos o iones primero tienen que entrar en colisión. El aumento de concentración de las especies que reaccionan da lugar a un mayor número de colisiones por unidad de tiempo; sin embargo, no todas las colisiones dan lugar a reacción; esto es, no todas las colisiones son **colisiones efectivas**. Para que una colisión sea efectiva, las especies que reaccionan deben 1) poseer al menos cierta energía mínima necesaria para reacomodar sus electrones más externos durante la ruptura de enlaces y formación de nuevos, y 2) tener la orientación adecuada en el momento de la colisión.

Para que una reacción química ocurra debe haber colisiones, pero éstas no garantizan que la reacción tenga lugar.

Una colisión entre moléculas, átomos o iones no se asemeja a las de dos bolas de billar. El que las especies químicas entren o no en "colisión" depende de la distancia a la que pueden interactuar entre sí; por ejemplo, la reacción ion-molécula en fase gaseosa $CH_4^+ + CH_4 \longrightarrow CH_5^+ + CH_3$ puede ocurrir en un contacto por completo de largo alcance, lo cual se debe a que la interacción entre iones y dipolos inducidos es efectiva a una distancia relativamente grande. En contraste, las especies que reaccionan en una reacción entre gases $CH_3 + CH_3 \longrightarrow C_2H_6$ son neutras. Su interacción sólo es apreciable a través de fuerzas de muy corto alcance de dipolos inducidos; por lo tanto, deben estar muy cerca una de otra antes de que pueda decirse que "entran en colisión".

Recuerde (capítulo 12) que la energía cinética promedio de una colección de moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A temperatura elevada, una gran porción de las moléculas posee la energía suficiente para reaccionar (sección 16.8).

Las moléculas que chocan deben tener la orientación adecuada entre sí *y* tener energía suficiente para reaccionar. Si las moléculas que chocan no tienen la orientación adecuada, no reaccionan aunque posean la energía suficiente. En la figura 16.9 se dibujan algunas colisiones posibles entre moléculas de NO y N_2O, las cuales reaccionan para formar NO_2 y N_2.

$$NO + N_2O \longrightarrow NO_2 + N_2$$

$Zn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$

El ácido sulfúrico diluido reacciona lentamente con zinc metálico (*izquierda*), en tanto que el ácido más concentrado reacciona con rapidez (*derecha*). La concentración de H^+(ac) es mayor en el ácido más concentrado y, por esta razón, más iones H^+(ac) entran en colisión con el Zn por unidad de tiempo.

Sólo la colisión de la figura 16.9a tiene la orientación correcta para transferir un átomo de oxígeno de la molécula lineal de N_2O a la molécula angular de NO_2. En ciertas reacciones, la presencia de un catalizador heterogéneo (sección 16.9) puede incrementar la fracción de moléculas en colisión con la orientación apropiada.

16.6 Teoría del estado de transición

Las reacciones químicas comprenden la formación y ruptura de enlaces químicos. La energía asociada a un enlace químico es una forma de energía potencial. Las reacciones van aunadas a cambios de energía potencial. Considere la siguiente reacción hipotética de un solo paso, a cierta temperatura.

$$A + B_2 \longrightarrow AB + B$$

En la figura 16.10 se muestran gráficas de la energía potencial en función del avance de la reacción. En la figura 16.10a la energía del estado fundamental de los reactivos, A y B2, es mayor que la energía del estado fundamental de los productos, AB y B. La energía que se desprende en la reacción es la diferencia entre estas dos energías, ΔE. Ésta tiene relación con el cambio de entalpía, ΔH^0_{rxn} (sección 15.11).

Para que la reacción ocurra, a menudo deben romperse ciertos enlaces covalentes para que otros puedan formarse, lo cual sólo puede ocurrir si las moléculas chocan *con la energía cinética suficiente* para superar la estabilización de la energía potencial de los enlaces. Según la **teoría del estado de transición**, los reactivos deben pasar por un estado intermediario de alta energía y vida corta, llamado **estado de transición**, antes de que se formen los productos. En el estado de transición, al menos un enlace está en proceso de romperse mientras que un nuevo enlace se está formando. Esto se representa por líneas punteadas (o puntos) entre los átomos.

A + B—B $\longrightarrow$	A---B---B $\longrightarrow$	A—B + B
reactivos	estado de transición	productos
$A + B_2$	AB_2	$AB + B$

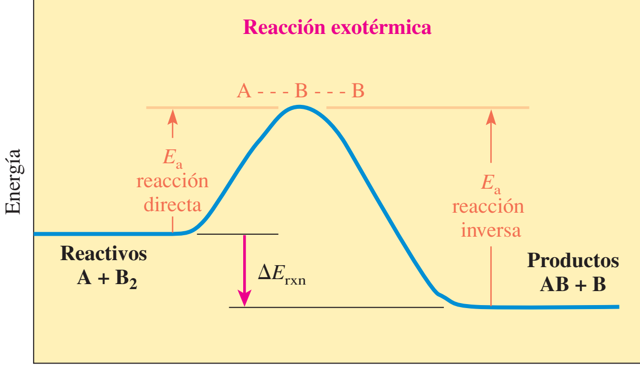
La reacción del potasio metálico con agua es espontánea y tiene una energía de activación muy baja (E_a). La E_a pequeña significa que la reacción será muy rápida.

La **energía de activación** (o **barrera de activación**), E_a, es la energía cinética que deben tener las moléculas para hacer que lleguen al estado de transición. Si las moléculas A y B_2 no poseen la cantidad de energía necesaria, E_a, en el momento en que chocan, la reacción no puede ocurrir. Si poseen la energía suficiente para "ascender por la barrera energética" y llegar al estado de transición, la reacción puede tener lugar. Cuando los átomos pasan de la distribución del estado de transición a las moléculas de productos, se *desprende* energía. Si en la reacción se produce un *desprendimiento* neto de energía (véase la figura 16.10a), una porción *más grande* de energía que la de activación regresa a los alrededores y la reacción es exotérmica. Si en la reacción hay una *absorción neta* de energía (véase la figura 16.10b), se libera una cantidad de energía menor que la E_a cuando el estado de transición se convierte en productos y la reacción es endotérmica. El desprendimiento *neto* de energía es ΔE_{rxn}.

Para que la reacción inversa tenga lugar, algunas de las moléculas de la derecha (AB) deben tener una energía cinética igual a la energía de activación inversa, $E_{a\,inversa}$, para que ellas alcancen el estado de transición. Como puede advertirse en los diagramas de potencial de la figura 16.10,

$$E_{a\,directa} - E_{a\,inversa} = \Delta E_{reacción}$$

▶ Recuerde que ΔE_{rxn} es la relación entre la energía de los productos y la energía de los reactivos, sin importar la trayectoria. ΔE_{rxn} es negativo cuando se desprende energía; ΔE_{rxn} es positivo cuando se absorbe energía de los alrededores.

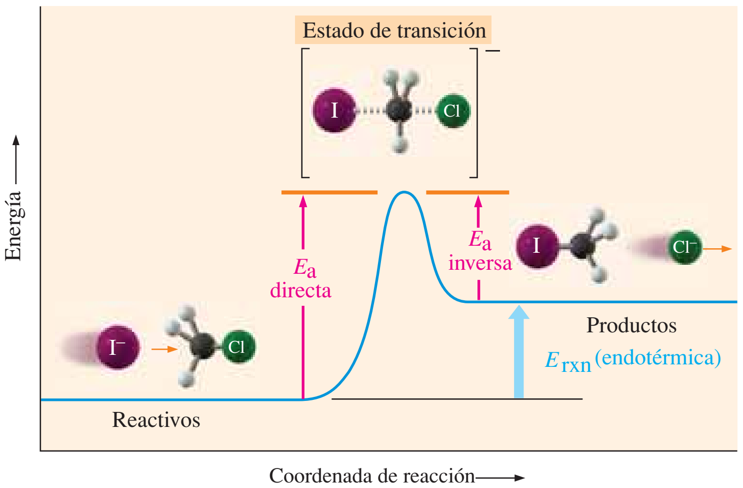


A Reacción en la que se desprende energía (exotérmica). Un ejemplo de reacción exotérmica en fase gaseosa es $H + I_2 \longrightarrow HI + I$

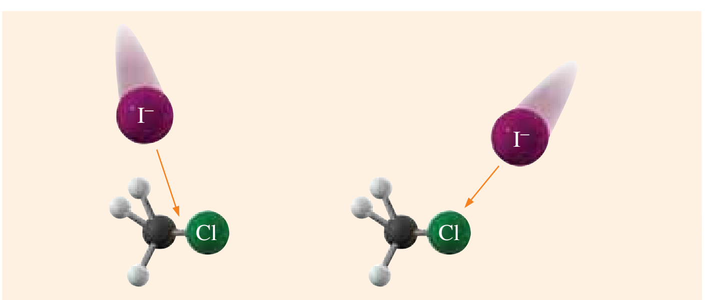
Reacción endotérmica
A - - - B - - - B
Energía
E_a reacción directa
E_a reacción inversa
Reactivos $A + B_2$
Productos AB + B
ΔE_{rxn}
Coordenada de reacción

B Reacción en la que se absorbe energía (endotérmica). Un ejemplo de reacción endotérmica en fase gaseosa es $I + H_2 \longrightarrow HI + H$

Figura 16.10 Diagrama de energía potencial. La **coordenada de reacción** representa qué tanto se ha efectuado la reacción *a lo largo de la trayectoria* que va de reactivos a productos; esta coordenada a veces se indica como avance de la reacción.



A Colisión que puede conducir a la reacción de $I^- + CH_3Cl$ para formar $CH_3I + Cl^-$. El I^- debe aproximarse por la "parte de atrás" al enlace C—Cl.



B Dos colisiones que no están en la orientación "correcta" para producir reacción.

Figura 16.11

▶ Las moléculas de CH_3Cl y CH_3I tienen geometría molecular tetraédrica.

Como se verá, el aumento de temperatura cambia la velocidad porque se altera la fracción de moléculas que puede superar una barrera de energía dada (sección 16.8). La introducción de un catalizador incrementa la velocidad, ya que ofrece una trayectoria distinta con menor energía de activación (sección 16.9).

Como ejemplo específico que ilustra las ideas de la teoría de las colisiones y la teoría del estado de transición, se considerará la reacción de los iones yoduro con cloruro de metilo.

$$I^- + CH_3Cl \longrightarrow CH_3I + Cl^-$$

Mediante muchos estudios se ha establecido que esta reacción procede como se muestra en la figura 16.11a. El ion I^- debe acercarse al CH_3Cl por la "parte de atrás" del enlace C — Cl, por la parte media de los tres átomos de hidrógeno. Una colisión del ion I^- con la molécula de CH_3Cl en cualquier otra dirección no conducirá a reacción alguna. Sin embargo, una colisión suficientemente energética con orientación apropiada podría dar lugar a la formación de un nuevo enlace I — C al mismo tiempo que se rompe el enlace C — Cl; este conjunto de átomos, que se representan como

▶ Este estado de transición puede verse como si el carbono sólo estuviera unido de manera parcial al I y al Cl. Como se muestra la geometría molecular usando cuñas, guiones y líneas regulares, los enlaces que se forman y rompen se indican por líneas punteadas y se encuentran en el plano del papel.

```
   H   H
    \ /
I···C···Cl
    |
    H
```

es lo que se llama el estado de transición de esta reacción (figura 16.11a). En este estado, dos cosas pueden suceder: 1) que el enlace I — C pueda acabar de formarse y el enlace C — Cl pueda acabar de romperse, con la salida del Cl^- y la consecuente formación de productos, o 2) que el enlace I — C se separe, con la salida del I^- y el enlace C — Cl volviendo a formarse, y el consecuente retorno a los reactivos.

16.7 Mecanismos de reacción y expresión de la ley de velocidad

Algunas reacciones tienen lugar en un solo paso; sin embargo, casi todas las reacciones ocurren en varios **pasos fundamentales** o **elementales**. La trayectoria paso por paso en la que tienen lugar las reacciones recibe el nombre de **mecanismo de reacción**.

El orden de reacción de *cualquier paso elemental simple* es igual al coeficiente de ese paso.

Sin embargo, en muchos mecanismos un paso es mucho más lento que los demás.

Una reacción global nunca puede ocurrir con más rapidez que su paso de reacción elemental más lento.

Este paso más lento recibe el nombre de paso **determinante de la velocidad**. La rapidez a la cual ocurre el paso más lento limita la velocidad a la cual ocurre la reacción global.

Como analogía, suponga que acostumbra manejar una distancia de 120 kilómetros a la velocidad límite de 60 km/h y lo hace en 2 horas. Pero un día hay un accidente en la carretera que causa un retraso de varias horas. Luego de que pasa el lugar del accidente, vuelve a tomar la velocidad de 60 km/h. Si el tiempo total de este viaje fue de 4 horas, entonces la velocidad *promedio* sólo sería de 120 km/4 horas o 30 min/h. Aunque hubiera manejado muchos kilómetros a la misma velocidad de 60 km/h, la velocidad global fue limitada por el paso lento al pasar el lugar del accidente.

La ecuación balanceada de la reacción global es igual a la suma de *todos* los pasos fundamentales individuales, incluso aquella que hubiera seguido al paso determinante de la velocidad. De nuevo, es importante insistir en que los exponentes de la ley de velocidad *no necesariamente coinciden* con los coeficientes de la ecuación balanceada *total*.

Un paso de reacción fundamental suele parecer semejante a una ecuación de reacción balanceada global, de modo que no es fácil distinguirlos. En general, se indicará si una reacción dada es de naturaleza fundamental o elemental. Si no se indica que una reacción es un paso fundamental, es necesario tener información adicional para determinar los órdenes cinéticos.

En la reacción global general

$$aA + bB \longrightarrow cC + dD$$

la expresión de la ley de velocidad determinada experimentalmente tiene la forma

$$\text{velocidad} = k[A]^x[B]^y$$

Los valores de x y y están relacionados con los coeficientes de los reactivos del paso (determinante de la velocidad) más lento, influido algunas veces por los primeros pasos.

Mediante una combinación de los datos experimentales y de la intuición química, puede *postularse* un mecanismo a través del cual pudiera ocurrir una reacción y nunca podrá demostrarse que el mecanismo propuesto es correcto. Todo lo que puede hacerse es postular un mecanismo que sea *coherente* con los datos experimentales. Más adelante podrían detectarse especies intermediarias de reacción que no explica el mecanismo propuesto. Entonces debe modificarse el mecanismo o descartarse y proponer uno nuevo.

La *velocidad* de una reacción comprende sólo los pasos iniciales e incluso el paso determinante de la velocidad. La *estequiometría global* incluye todos los pasos de una reacción.

Por ejemplo, se ha encontrado que la reacción del dióxido de nitrógeno con monóxido de carbono es de segundo orden respecto del NO_2 y de orden cero respecto del CO por debajo de 225 °C.

$$NO_2(g) + CO(g) \longrightarrow NO(g) + CO_2(g) \qquad \text{velocidad} = k[NO_2]_2$$

La ecuación balanceada de la reacción global muestra la estequiometría, pero *no necesariamente significa* que la reacción ocurra por el mero hecho de que una molécula de NO_2 entre en colisión con una molécula de CO. Si la reacción en realidad tuvo lugar en *ese* paso único, entonces la velocidad sería de primer orden respecto del NO_2 y de primer orden respecto del CO, o velocidad = $k[NO_2][CO]$. El hecho de que los órdenes determinados por medios experimentales no coincidan con los coeficientes de la ecuación balanceada global nos dice que *la reacción no tiene lugar en un paso*.

El siguiente mecanismo de dos pasos que se propone es coherente con la expresión de la ley de velocidad observada.

1)	$NO_2 + NO_2$	$\longrightarrow$	N_2O_4	(lenta)
2)	$N_2O_4 + CO$	$\longrightarrow$	$NO + CO_2 + NO_2$	(rápida)
	$NO_2 + CO$	$\longrightarrow$	$NO + CO_2$	(global)

▶ Por claridad, los intermediarios de reacción se muestran en un fondo naranja.

El paso determinante de la velocidad de este mecanismo comprende una colisión *bimolecular* entre dos moléculas de NO_2. Esto es consistente con la expresión de velocidad que implica $[NO_2]_2$. Como el CO sólo interviene luego de que tuvo lugar el paso lento, la velocidad de reacción no depende de [CO] (esto es, la reacción sería de orden cero respecto del CO), si este fuera el mecanismo real. En este mecanismo que se propone, el N_2O_4 se forma en el paso uno

▶ Algunos intermediarios de reacción son tan inestables que es muy difícil demostrar su existencia por medios experimentales.

y se consume por completo en el último paso; esta especie recibe el nombre de **intermediario de reacción**.

Sin embargo, en otros estudios de esta reacción se ha detectado que el trióxido de nitrógeno, NO_3, es un intermediario transitorio (de vida corta). El mecanismo que ahora se considera correcto es

$$
\begin{array}{lllll}
1) & NO_2 + NO_2 & \longrightarrow & NO_3 + NO & \text{(lenta)} \\
2) & NO_3 + CO & \longrightarrow & NO_2 + CO_2 & \text{(rápida)} \\
\hline
 & NO_2 + CO & \longrightarrow & NO + CO_2 & \text{(global)}
\end{array}
$$

En este mecanismo que se propone, dos moléculas de NO_2 chocan para producir una molécula de NO_3 y una de NO. El intermediario de reacción NO_3 entonces choca con una molécula de CO y reacciona con mucha rapidez para dar una molécula de NO_2 y una de CO_2. Aunque en el primer paso se consumen dos moléculas de NO_2, una se genera en el segundo paso. El resultado neto es que en la reacción global se consume una sola molécula de NO_2.

Cada uno de estos mecanismos propuestos satisface ambos criterios de un mecanismo posible: 1) los pasos se suman para dar una ecuación de la reacción global, y 2) el mecanismo es coherente con la expresión de la ley de velocidad determinada por medios experimentales (en las dos, las moléculas de NO_2, y no las de CO, son los reactivos del paso de reacción más lento). La especie NO_3 que se ha detectado es evidencia a favor del segundo mecanismo, pero esto no *confirma* con claridad ese mecanismo; puede ser que en otros mecanismos intervenga el NO_3 como intermediario y que también fuera coherente con la ley de velocidad observada.

▶ Las reacciones secundarias no productivas pueden generar intermediarios observables (como el NO_3) que pueden no formar parte de la reacción global para dar productos. Este es uno de los factores que hacen que la cinética sea muy complicada.

Debe tenerse la capacidad necesaria para distinguir entre las diversas especies que pueden aparecer en un mecanismo de reacción. Hasta el momento se han visto tres tipos de especies:

1. *Reactivo*: se consume más de lo que se forma.
2. *Producto*: se forma más de lo que se consume.
3. *Intermediario de reacción*: se forma en los primeros pasos, luego se consume en igual cantidad en los últimos pasos.

Se sabe que la reacción en fase gaseosa de NO y Br_2 es de segundo orden respecto del NO y de primer orden respecto del Br_2.

$$2NO(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2NOBr(g) \qquad \text{velocidad} = k[NO]^2[Br_2]$$

▶ Considere la improbabilidad de que tres bolas de billar en movimiento choquen en forma *simultánea*.

La colisión del paso uno donde intervienen dos moléculas de NO y una de Br_2 sería coherente con la expresión de la ley de velocidad determinada por medios experimentales. Sin embargo, la probabilidad de que las *tres* moléculas entren en colisión de manera simultánea es mucho menor que la probabilidad de que choquen dos. *Las rutas que sólo comprenden colisión bimolecular o descomposición unimolecular se consideran las más favorables en mecanismos de reacción*. Se cree que el mecanismo es

▶ Todo paso rápido que precede a un paso lento alcanza el equilibrio.

$$
\begin{array}{lllll}
1) & NO + Br_2 & \rightleftharpoons & NOBr_2 & \text{(rápida, equilibrio)} \\
2) & NOBr_2 + NO & \longrightarrow & 2NOBr & \text{(lenta)} \\
\hline
 & 2NO + Br & \longrightarrow & 2NOBr & \text{(global)}
\end{array}
$$

NALICE

La expresión de la ley de velocidad de el paso 2 (el paso determinante de la velocidad) determina la ley de velocidad de la reacción global. La ley de velocidad global no debe incluir la concentración de cualquier especie intermediaria que se forme en los pasos de reacción elementales.

El primer paso implica la colisión de una molécula de NO (reactivo) y una molécula de Br_2 (reactivo) para dar la especie intermediaria $NOBr_2$. Sin embargo, el $NOBr_2$ reacciona con rapidez para volver a formar NO y Br_2. Se dice que éste es un *paso de equilibrio* y, de manera eventual, otra molécula de NO (reactivo) puede chocar con una molécula de $NOBr_2$ de vida corta y reaccionar para formar dos moléculas de NOBr (producto).

Para analizar la ley de velocidad que sea coherente con este mecanismo que se propone, de nuevo se comienza con el paso 2 lento (determinante de la velocidad). Si la constante de velocidad de este paso se denota como $k2$, la velocidad de este paso puede expresarse como

$$\text{velocidad} = k_2[NOBr_2][NO]$$

Sin embargo, el $NOBr_2$ es un intermediario de reacción, de suerte que no es fácil medir su concentración de manera directa al comienzo del segundo paso. Como el $NOBr_2$ se forma en un paso de equilibrio rápido, su concentración puede relacionarse con la de los reactivos originales.

Cuando una reacción o paso de reacción está en *equilibrio*, su velocidad directa (d) e inversa (i) son iguales.

$$\text{velocidad}_{1d} = \text{velocidad}_{1i}$$

Debido a que esta es un paso elemental, la expresión de velocidad puede escribirse en ambas direcciones con base en la ecuación del paso elemental

$$k_{1f}[NO][Br_2] = k_{1r}[NOBr_2]$$

y entonces despejar $[NOBr_2]$.

$$[NOBr_2] = \frac{k_{1f}}{k_{1r}}[NO][Br_2]$$

Cuando el miembro derecho de esta ecuación se sustituye por $[NOBr_2]$ en la expresión de la ley de velocidad del paso determinante de la velocidad, velocidad $= k_2[NOBr_2][NO]$, se llega a la expresión de la ley de velocidad determinada por

$$\text{velocidad} = k_2\left(\frac{k_{1f}}{k_{1r}}[NO][Br_2]\right)[NO] \qquad \text{o} \qquad \text{velocidad} = k[NO]^2[Br_2]$$

Se aplican interpretaciones semejantes a casi todas las reacciones de tercer orden o de orden superior global, así como a muchas otras reacciones de orden menor. Sin embargo, cuando varios pasos son casi de la misma lentitud, el análisis de los datos experimentales es más complejo y pueden resultar órdenes fraccionarios o negativos de mecanismos complejos de múltiples pasos.

Uno de los primeros estudios cinéticos fue la reacción en fase gaseosa del hidrógeno con yodo para formar yoduro de hidrógeno. Se encontró que la reacción es de primer orden tanto para el hidrógeno como para el yodo.

$$H_2(g) + I_2(g) \longrightarrow 2HI(g) \qquad \text{velocidad} = k[H_2][I_2]$$

El mecanismo que se aceptó por muchos años implicaba la colisión de las moléculas sencillas H_2 y I_2 en una reacción de un paso sencillo; sin embargo, las evidencias actuales indican un proceso más complejo. La mayoría de los que se dedican a la cinética aceptan el mecanismo siguiente.

1)	I_2		$\rightleftharpoons$	$2I$	(rápida, equilibrio)
2)	I	$+ H_2$	$\rightleftharpoons$	H_2I	(rápida, equilibrio)
3)	H_2I	$+ I$	$\longrightarrow$	$2HI$	(lenta)
	H_2	$+ I_2$	$\longrightarrow$	$2HI$	(global)

En este caso ningún reactivo original aparece en el paso determinante de la velocidad; sin embargo, ambos aparecen en la expresión de la ley de velocidad. Cada paso es en sí mismo una reacción fundamental. La teoría del estado de transición indica que cada paso tiene su propia energía de activación. Como el paso 3 es el más lento, se sabe que su energía de activación es la más alta, como se muestra en la figura 16.12.

En resumen,

los órdenes de reacción de los reactivos determinados en experimentos indican el número de moléculas sólo de aquellos reactivos que intervienen en el paso lento 1) si ésta ocurre primero, o 2) el paso lento *y* cualquiera de los pasos rápidos de equilibrio que preceden al paso lento.

▶ En un mecanismo, cada paso de una reacción individual es un paso fundamental.

▶ El producto y el cociente de las constantes k_2, k_{1d} y k_{1i} es otra constante, k.

▶ Le invitamos a que aplique el enfoque algebraico que acaba de describirse para demostrar que este mecanismo es coherente con la expresión de la ley de velocidad observada.

16.8 Temperatura: ecuación de Arrhenius

La energía cinética promedio de un conjunto de moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A una temperatura en particular, T_1, una fracción definida de las moléculas de los reactivos tiene energía cinética suficiente, EC $> E_a$, para reaccionar y formar moléculas de productos por colisión. A una temperatura más alta, T_2, una fracción mayor de moléculas posee la energía de activación necesaria y la reacción procede con más rapidez, lo cual se ilustra en la figura 16.13a.

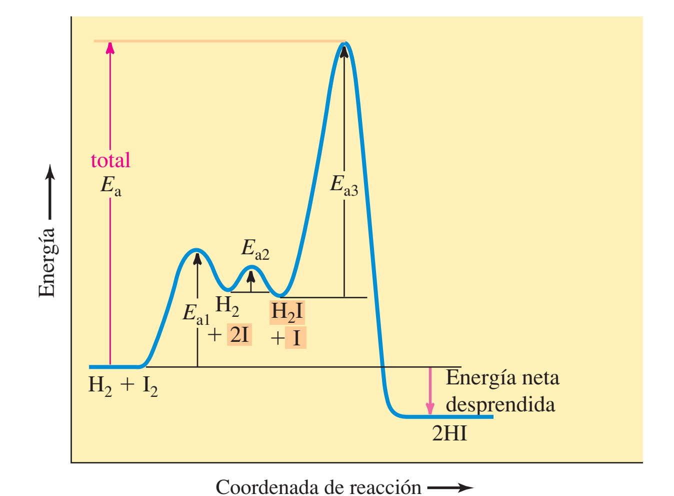


Figura 16.12 Representación gráfica de las energías de activación relativas de un mecanismo postulado para la reacción en fase gaseosa

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

Los intermediarios de reacción aparecen con fondo naranja.

Con base en observaciones experimentales, Svante Arrhenius desarrolló una relación matemática entre la energía de activación, la temperatura absoluta y la constante de velocidad específica, k, de una reacción a esa temperatura. La relación, que recibe el nombre de **ecuación de Arrhenius**, es

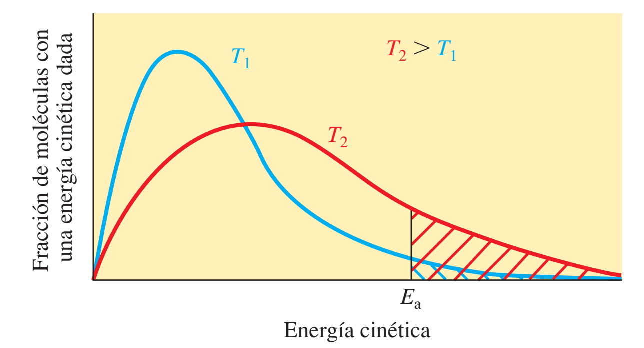
▶ e = 2.718 es la base de los logaritmos *naturales*, ln.

$$K = A_e{}^{-E_a/RT}$$

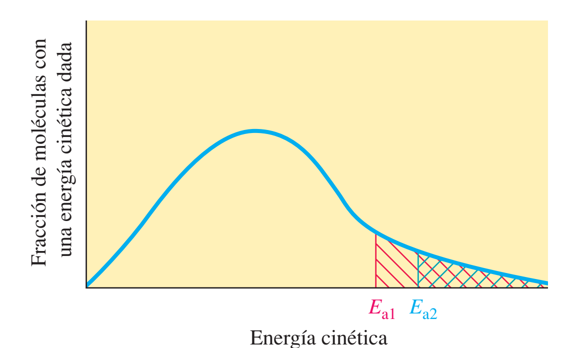
o, en la forma logarítmica,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

En esta expresión, A es una constante que tiene las mismas unidades que la constante de velocidad. Es igual a la fracción de colisiones con orientación apropiada cuando todas las concentraciones de los reactivos son uno molar. R es la constante universal de los gases, expresada en las mismas unidades de energía en su numerador tal como se usan para E_a. Por ejemplo, cuando E_a está en J/mol, el valor de R = 8.314 J/mol · K es el apropiado. Aquí, la unidad "mol" se interpreta como "mol de reacción", como se describió en el capítulo 15. Un punto importante es el siguiente: cuanto mayor es el valor de E_a, tanto menor es el valor de k y más lenta la velocidad de reacción (los demás factores se conservan iguales). Esto se debe a que unas cuantas colisiones tienen lugar con energía suficiente para superar la barrera de alta energía (véase la figura 16.13b).

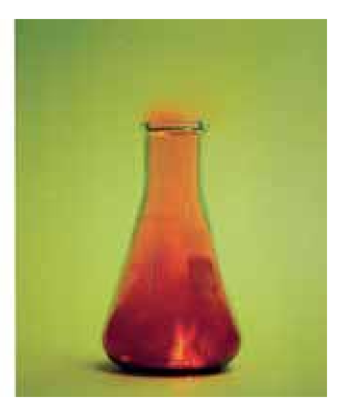


A Efecto de la temperatura sobre el número de moléculas que poseen energía cinética superior a la E_a. A T_2, una fracción mayor de moléculas posee al menos la E_a, la energía de activación. El área entre la curva de distribución y el eje horizontal es proporcional al número total de moléculas presente. El área total es la misma a T_1 y T_2. Las áreas sombreadas representan al número de partículas que excede la energía de activación E_a.



B Considere dos reacciones hipotéticas 1 y 2, donde la energía de activación de la reacción 1 es menor que la de la reacción 2 (esto es, $E_{a1} < E_{a2}$). A cualquier temperatura dada, hay más moléculas que poseen energías mayores que E_{a1} comparadas con las que tienen energías mayores que E_{a2}. En consecuencia, la reacción 1 tendrá una constante de velocidad específica mayor, k, que la reacción 2 con la misma concentración de reactivos.

Figura 16.13 Distribuciones de Maxwell-Boltzmann. Se muestran graficadas en términos de la energía cinética. Dichas gráficas se introdujeron en la figura 12.9, donde se presentaron en términos de velocidad molecular.



© James W. Morgenthaler

El antimonio en polvo reacciona con bromo más rápido a 75 °C (*izquierda*) que a 25 °C (*derecha*).

La ecuación de Arrhenius predice que el aumento de T da lugar a una reacción más rápida para la misma concentración y E_a.

Si T aumenta	⇒	E_a/RT aumenta	⇒	$-E_a/RT$ disminuye	⇒	$e^{-E_a/RT}$ aumenta	⇒	k aumenta	⇒	**Reacción más rápida**

Observe cómo la constante de velocidad varía con la temperatura en una reacción sencilla dada. Considere que la energía de activación y el factor A no varían con la temperatura. La ecuación de Arrhenius puede escribirse a dos temperaturas distintas. A continuación se resta una ecuación de la otra y se reordena el resultado para llegar a

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

La ventaja de establecer la ecuación de esta manera es que con frecuencia el valor A desconocido se cancela, lo cual hace más fácil resolverla para uno de los otros valores.

Ahora se sustituirán algunos valores típicos en esta ecuación. La energía de activación de muchas reacciones que ocurren a temperatura ambiente es aproximadamente de 50 kJ/mol. En dicha reacción, un incremento de temperatura de 300 K a 310 K daría como resultado

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{50\,000 \text{ J/mol}}{(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})}\left(\frac{1}{300 \text{ K}} - \frac{1}{310 \text{ K}}\right) = 0.647$$

$$\frac{k_2}{k_1} = 1.91 \approx 2$$

A veces los químicos usan la regla práctica de que a temperatura ambiente la velocidad de reacción se duplica con el aumento de 10 °C en la temperatura; sin embargo, esta "regla" debe usarse con cuidado, pues es obvio que depende de la energía de activación.

© Bob Thomas/Stone/Getty

La fiebre es una respuesta natural del cuerpo humano para acelerar el sistema inmunológico (y el resto del metabolismo) y combatir con más efectividad una infección. Parte del viejo refrán de "alimenta una fiebre" tiene mucho sentido desde el punto de vista cinético. En términos de lo que se ha aprendido en este capítulo, ¿puede decir por qué?

Ejemplo 16.11 Ecuación de Arrhenius

La constante de velocidad específica, k, de la reacción de primer orden siguiente es de 9.16×10^{-3} s^{-1} a 0.0 °C. La energía de activación de esta reacción es de 88.0 kJ/mol. Determine el valor de k a 2.0 °C.

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$$

Estrategia

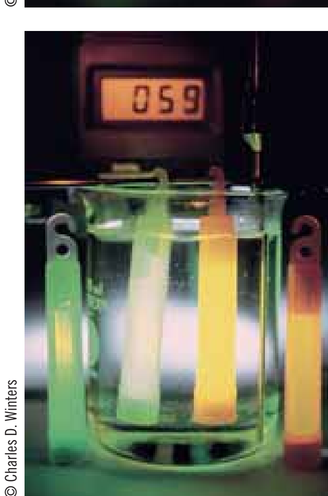
Primero se tabulan los valores, pero debe recordarse convertir la temperatura a la escala Kelvin.

$E_a = 88\,000$ J/mol $\quad\quad R = 8.314$ J/mol · K

$k_1 = 9.16 \times 10^{-3}$ s^{-1} $\quad$ a $\quad T_1 = 0.0$ °C + 273 = 273 K

$k_2 = \underline{?}$ $\quad$ a $\quad T_2 = 2.0$ °C + 273 = 275 K

© Charles D. Winters



© Charles D. Winters

La temperatura tiene un efecto muy grande sobre la velocidad de reacción en los tubos de luz quimioluminiscentes. En la fotografía superior, las barras luminosas sumergidas en agua fría (0.2 °C) resplandecen poco en comparación con las que están colocadas fuera del vaso de precipitados a temperatura ambiente (22 °C). En la foto inferior, las barras luminosas que están dentro del vaso de precipitados a 59 °C resplandecen con más brillantez en comparación con las que están a temperatura ambiente. A 59 °C, las barras luminosas "se queman", esto es, consumen todos los reactivos que producen luz debido a la reacción más rápida a mayor temperatura.

ANALICE

Recuerde convertir la respuesta J/mol a kJ/mol porque los valores de E_a por lo general se enuncian en unidades de kJ/mol.

Estos valores se usan en la forma de la ecuación de Arrhenius "de dos temperaturas".

Respuesta

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$\ln\left(\frac{k}{9.16 \times 10^{-3} s^{-1}}\right) = \frac{88\,000 \text{ J/mol}}{8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}}\left(\frac{1}{273 \text{ K}} - \frac{1}{275 \text{ K}}\right) = 0.282$$

Tomando el antilogaritmo (natural) en ambos miembros,

$$e^{\left[\ln\left(\frac{k_2}{9.16 \times 10^{-3} s^{-1}}\right)\right]} = e^{0.282}$$

$$\frac{k_2}{9.16 \times 10^{-3} s^{-1}} = 1.32$$

$$k_2 = 1.32(9.16 \times 10^{-3} s^{-1}) = 1.21 \times 10^{-2} s^{-1}$$

Se ve que una diferencia de temperatura muy pequeña, de sólo 2 °C, causa un incremento de la constante de velocidad (y, por lo tanto, de la velocidad de reacción a la misma concentración) casi del 32%. Esta sensibilidad de la velocidad frente al cambio de temperatura hace que el control y la medición de la temperatura sean de suma importancia en las reacciones químicas.

Ahora debe resolver el ejercicio 55.

Ejemplo 16.12 Energía de activación

La descomposición del yoduro de etilo en fase gaseosa para producir etileno y yoduro de hidrógeno es una reacción de primer orden.

$$C_2H_5I \longrightarrow C_2H_4 + HI$$

A 600 K, el valor de k es de 1.60×10^{-5} s^{-1}. Cuando la temperatura sube a 700 K, el valor de k aumenta a 6.36×10^{-3}s^{-1}. ¿Cuál es la energía de activación de esta reacción?

Estrategia

Se conocen los valores de k a dos temperaturas distintas. Se despeja E_a de la ecuación de Arrhenius a dos temperaturas y se efectúan las operaciones.

Respuesta

$k_1 = 1.60 \times 10^{-5}$ s^{-1} a $T_1 = 600$ K $k_2 = 6.36 \times 10^{-3}$ s^{-1} a $T_2 = 700$ K

$R = 8.314$ J/mol · K $E_a = \underline{?}$

Se despeja E_a de la ecuación de Arrhenius.

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{por lo tanto,} \quad E_a = \frac{R \ln \frac{k_2}{k_1}}{\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)}$$

Sustituyendo,

$$E_a = \frac{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right) \ln\left(\frac{6.36 \times 10^{-3} s^{-1}}{1.60 \times 10^{-5} s^{-1}}\right)}{\left(\frac{1}{600 \text{ K}} - \frac{1}{700 \text{ K}}\right)} = \frac{\left(8.314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(5.98)}{2.38 \times 10^{-4} \text{K}^{-1}} = \begin{array}{l} 2.09 \times 10^5 \text{ J/mol} \\ \text{o} \quad 209 \text{ kJ/mol} \end{array}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 56.

La determinación de E_a de la manera como se ilustró en el ejemplo 16.12 puede estar sujeta a un error considerable debido a que depende de la medición de k a sólo dos temperaturas. Cualquier error en alguno de estos valores de k afectaría bastante el valor de E_a que resultara. Un método más confiable en el que se usan muchos valores medidos para la misma reacción se basa en un enfoque gráfico. La forma logarítmica de la ecuación de Arrhenius se reordena para una temperatura única y se compara con la ecuación de una línea recta.

▶ Compare este enfoque con el que se describió en la primera sección Algo más para determinar k.

$$\underbrace{\ln k}_{y} = -\underbrace{\left(\frac{E_a}{R}\right)}_{m}\underbrace{\left(\frac{1}{T}\right)}_{x} + \underbrace{\ln A}_{b}$$

El valor del factor de la frecuencia de las colisiones, A, es casi constante en cambios de temperatura moderados. Por lo tanto, $\ln A$ puede interpretarse como el término constante de la ecuación (la ordenada al origen). La pendiente de la línea recta que se obtiene cuando se traza una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ es igual a $-E_a/R$. Esto nos permite determinar el valor de la energía de activación a partir de la pendiente (figura 16.14). En los ejercicios 59 y 60 se emplea este método.

16.9 Catalizadores

Los **catalizadores** son sustancias que pueden agregarse a los sistemas de reacción para incrementar la velocidad de reacción, lo que permite que las reacciones tengan lugar a través de trayectorias alternativas en las que se incrementa la velocidad de reacción y se abate la energía de activación.

La energía de activación se reduce en todas las reacciones catalizadas, como se ilustra en las figuras 16.15 y 16.16. Un catalizador no toma parte en la reacción, y aunque puede transformarse mediante los pasos de reacción durante la catálisis, el catalizador se regenera conforme la reacción procede.

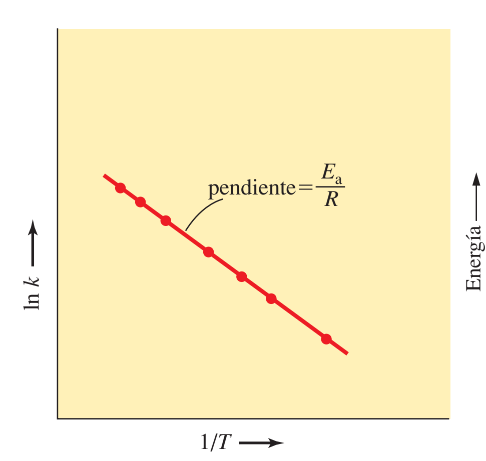
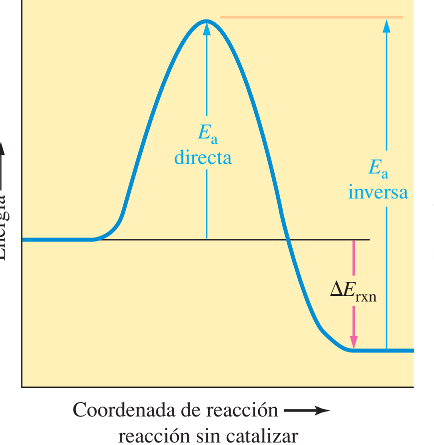


Figura 16.14 Método gráfico para determinar la energía de activación, E_a. A cada una de las temperaturas diferentes, la constante de velocidad, k, se determina por los métodos que se siguieron en las secciones 16.3 y 16.4. Una gráfica de $\ln k$ en función de $1/T$ da una línea recta con pendiente negativa. La pendiente de esta línea recta es $-E_a/R$; el uso de este método gráfico suele ser adecuado porque compensa en parte los errores experimentales de los valores de k y T.



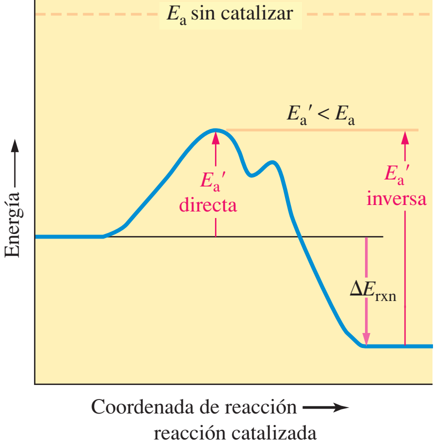


Figura 16.15 Diagramas de energía potencial que muestran el efecto de un catalizador. El catalizar da lugar a otro mecanismo, que corresponde a una trayectoria de menos energía, para la formación de productos. Una reacción típica catalizada ocurre en varios pasos, cada uno con su propia barrera, pero la barrera energética global de la reacción neta, $E_a{}^1$, es menor que la de la reacción no catalizada, E_a. El valor de ΔE_{rxn} sólo depende del estado de los reactivos y productos, ya que es igual para cualquier trayectoria

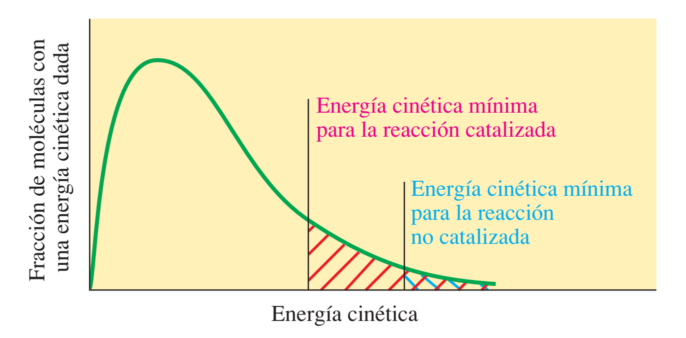


Figura 16.16 En presencia de un catalizador, la barrera energética se abate. Así, más moléculas poseen la energía cinética mínima que se necesita para que ocurra la reacción. Esto es análogo a que más estudiantes aprueben un curso si son menos los requisitos.

El catalizador puede, entonces, interactuar con más reactivos para convertirlos en productos. Un catalizador efectivo puede desarrollar millones de estos ciclos. Debido a que se regenera de manera continua, un catalizador no aparece ni como un reactivo ni como un producto en la ecuación balanceada de la reacción.

Para la constante T y las mismas concentraciones,

Catalizador añadido ⇒ E_a disminuye ⇒ E_a/RT disminuye ⇒ $-E_a/RT$ aumenta ⇒ $e^{-E_a/RT}$ aumenta ⇒ k aumenta ⇒ **Reacción más rápida**

Pueden describirse dos categorías de catalizadores: 1) catalizadores homogéneos y 2) catalizadores heterogéneos.

Catálisis homogénea

Un **catalizador homogéneo** existe en la misma fase que los reactivos. El ion cérico, Ce^{4+}, alguna vez fue un agente oxidante importante en el laboratorio y se usó en muchas titulaciones rédox (sección 11.6). Por ejemplo, el Ce^{4+} oxida a los iones talio(I) en solución; esta reacción se cataliza por adición de una cantidad muy pequeña de una sal soluble que contiene iones manganeso(II) Mn^{2+}. El Mn^{2+} actúa como catalizador homogéneo.

$$2Ce^{4+} + Tl^{+} \xrightarrow{Mn^{2+}} 2Ce^{3+} + Tl^{3+}$$

Se supone que esta reacción procede según la secuencia de los siguientes pasos fundamentales.

$$\begin{array}{llll} Ce^{4+} + Mn^{2+} & \longrightarrow & Ce^{3+} + Mn^{3+} & \text{paso 1} \\ Ce^{4+} + Mn^{3+} & \longrightarrow & Ce^{3+} + Mn^{4+} & \text{paso 2} \\ Mn^{4+} + Tl^{+} & \longrightarrow & Mn^{2+} + Tl^{3+} & \text{paso 3} \\ \hline 2Ce^{4+} + Tl^{+} & \longrightarrow & 2Ce^{3+} + Tl^{3+} & \text{global} \end{array}$$

Parte del catalizador Mn^{2+} reacciona en el paso 1, pero una cantidad igual se regenera en el paso 3 y entonces se encuentra disponible para reaccionar de nuevo. Los dos iones que se muestran con fondo naranja, Mn^{3+} y Mn^{4+}, son *intermediarios de reacción*. Los iones Mn^{3+} se forman en el paso 1 y se consumen en igual cantidad en el paso 2; en forma semejante, los iones Mn^{4+} se forman en el paso 2 y se consumen en igual cantidad en el paso 3.

Ahora puede hacerse un resumen de las especies que pueden aparecer en un mecanismo de reacción.

1. *Reactivo*: se consume más de lo que se forma.
2. *Producto*: se forma más de lo que se consume.
3. *Intermediario de reacción*: se forma en los primeros pasos, y entonces se consume en igual cantidad en pasos posteriores.
4. *Catalizador*: se consume en los primeros, luego se regenera en igual cantidad en pasos posteriores.

Los ácidos fuertes funcionan como catalizadores homogéneos en la hidrólisis de ésteres (un tipo de compuestos orgánicos; sección 23.14) catalizada con ácido. Usando el acetato de etilo (un componente del removedor de esmalte de uñas) como ejemplo de un éster, la ecuación completa queda como sigue:

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3(ac)} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ácido acético}}{CH_3\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH(ac)} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH(ac)}$$

▶ "Hidrólisis" significa reacción con agua.

Esta reacción es termodinámicamente favorable, pero, debido a su elevada energía de activación, ocurre con suma lentitud en ausencia de un catalizador; sin embargo, en presencia de ácidos fuertes, la reacción tiene lugar con más rapidez. En esta hidrólisis catalizada con ácido se forman intermediarios diferentes con baja energía de activación. La secuencia de los pasos del mecanismo *propuesto* se muestra más adelante.

Se observa que el H^+ es reactivo en el paso 1, pero se regenera por completo en el paso 5; por lo tanto, el H^+ es un catalizador. Las especies que se muestran en fondo naranja en los pasos 1 a 4 son *intermediarios de reacción*; el acetato de etilo y el agua son los reactivos y el ácido acético y el etanol son los productos de la reacción global catalizada.

▶ En esta secuencia de pasos elementales todos los intermediarios son especies con carga; sin embargo, este no siempre es el caso.

Catálisis heterogénea

Un **catalizador heterogéneo** está presente en una fase distinta a la de los reactivos. Estos catalizadores suelen ser sólidos y reducen la energía de activación proveyendo superficies sobre las cuales pueden efectuarse reacciones. El primer paso del proceso catalítico suele ser la de *adsorción*, en la cual uno o más reactivos llegan a unirse a la superficie del sólido. Algunas de las moléculas de reactivo pueden adherirse en una orientación en particular o debilitar algunos enlaces; en otras moléculas, algunos enlaces pueden romperse para formar átomos o fragmentos

▶ El grupo de átomos que interviene en el cambio de cada paso se muestra en azul. El catalizador, H^+, se muestra en rojo. Los intermediarios se muestran en fondo naranja.

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3 + H^+ \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3 \qquad \text{paso 1}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle \overset{+}{O}H}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3 + H_2O \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H\overset{+}{O}H}{|}}{C}}{-}OCH_2CH_3 \qquad \text{paso 2}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle H\overset{+}{O}H}{|}}{C}}{-}OCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle HO}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}CH_2CH_3 \qquad \text{paso 3}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{\underset{\underset{\displaystyle HO}{|}}{C}}{-}\underset{\underset{\displaystyle H}{|}}{\overset{+}{O}}{-}CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle ^{+}OH}{\|}}{C}{-}OH + \underset{\text{etanol}}{HOCH_2CH_3} \qquad \text{paso 4}$$

$$CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle ^{+}OH}{\|}}{C}{-}OH \longrightarrow \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH} + H^+ \qquad \text{paso 5}$$

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OCH_2CH_3} + H_2O \xrightarrow{H^+} \underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH} \qquad \text{global}$$

moleculares más pequeños. Esto causa la *activación* de los reactivos. Debido a esto, la *reacción* ocurre con más facilidad que en otras circunstancias. En un paso final, la *desorción*, las moléculas de producto abandonan la superficie, dejando sitios de reacción libres que vuelven a ocuparse. Casi todos los catalizadores de contacto son más eficaces en forma de partículas pequeñas porque en esta forma presentan mayor superficie de contacto.

Los metales de transición y sus compuestos actúan como catalizadores eficaces en muchas reacciones homogéneas y heterogéneas. Los orbitales vacíos *d* de muchos iones de los metales de transición pueden aceptar electrones de los reactivos para formar intermediarios. Estos se descomponen después para formar productos. Por lo general se emplean tres metales de transición, Pt, Pd y Ni, en forma de polvo muy fino en cuya superficie pueden ocurrir reacciones heterogéneas.

Los convertidores catalíticos (figura 16.17) que se instalan en el sistema de escape de los automóviles contienen dos tipos de catalizadores heterogéneos: los de metales nobles pulverizados y los de óxidos de metales de transición pulverizados. Estos catalizan la oxidación del combustible de hidrocarburos que no se ha quemado (reacción 1) y de los productos de combustión parcial como el monóxido de carbono (reacción 2, que se muestra en la figura 16.18).

1. $$2C_8H_{18}(g) + 25O_2(g) \xrightarrow[NiO]{Pt} 16CO_2(g) + 18H_2O(g)$$

↑ isooctano (un compuesto de la gasolina)

2. $$2CO(g) + O_2(g) \xrightarrow[NiO]{Pt} 2CO_2(g)$$

Es deseable que estas reacciones se lleven a cabo en los sistemas de escape de los automóviles. El monóxido de carbono es muy venenoso. La última reacción es tan lenta que una mezcla de CO y O_2 gaseosos permanecería sin reaccionar por cientos de años a la temperatura del tubo de escape en ausencia de un catalizador. Sin embargo, la adición de una cantidad muy pequeña de un catalizador de un metal de transición en forma de polvo muy fino promueve la formación hasta de una mol de CO_2 por minuto. Debido a que esta reacción es muy sencilla (pero muy importante), los químicos que se dedican al estudio de los procesos de superficie la han estudiado extensamente. Esta es una de las reacciones que ocurre por catálisis heterogénea que mejor se conoce. En la figura 16.18 se muestran las características principales de este proceso catalítico.

Los mismos catalizadores catalizan otra reacción, la de descomposición de óxido de nitrógeno, NO, en N_2 y O_2 inocuos.

$$2NO(g) \xrightarrow[NiO]{Pt} N_2(g) + O_2(g)$$

El óxido de nitrógeno es un contaminante del aire muy peligroso debido a que se oxida a dióxido de nitrógeno, NO_2, el cual reacciona con el agua para formar ácido nítrico, y con otros productos de la combustión incompleta de hidrocarburos para formar nitratos. Estos causan irritación en los ojos, como se estudiará posteriormente en el esmog fotoquímico.

Estas tres reacciones, catalizadas en convertidores catalíticos, son exotérmicas y termodinámicamente favorables. Por desgracia, los catalizadores mixtos también aceleran otras reacciones energéticamente favorables. Todos los combustibles fósiles contienen compuestos de azufre, los cuales se oxidan a dióxido de azufre durante la combustión. Por sí mismo, el dióxido de azufre es contaminante del aire y se oxida hasta trióxido de azufre a medida que pasa por la cama catalítica.

© Cortesía de Engelard Corporation

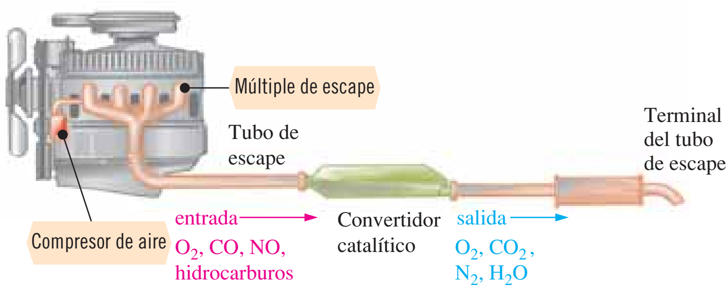
En la industria del petróleo se usan muchos catalizadores heterogéneos. Muchos de ellos contienen compuestos muy coloridos de los iones de metales de transición. Algunos se muestran aquí.

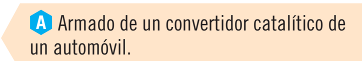
▶ Alrededor del 98% de los catalizadores que se usan en la industria son heterogéneos. Por lo tanto, cuando los químicos industriales hablan de un "catalizador", suelen referirse a un catalizador heterogéneo.

▶ A la temperatura elevada de combustión de cualquier combustible en aire, el nitrógeno y el oxígeno se combinan para formar óxido de nitrógeno.

▶ Consulte el ensayo de Química aplicada "Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico" en el capítulo 28.

▶ El mantenimiento de la eficiencia continua de las tres reacciones de un convertidor catalítico de "tres vías" es un asunto delicado. Requiere el control de ciertos factores como la presión suministrada de O_2 y el orden en el cual los reactivos alcanzan el catalizador. Los motores de los automóviles modernos usan microchips, basados en un sensor de O_2 en el escape, para controlar las válvulas de aire.




A Armado de un convertidor catalítico de un automóvil.

© Raymond Reuter/Sygnal/Corbis

B Vista en corte de un convertidor catalítico, donde se muestran las pastillas del catalizador.

Figura 16.17 Convertidor catalítico.

A *Adsorción*: Las moléculas de reactivos CO y O_2 llegan y se unen a la superficie:

$$CO(g) \longrightarrow CO(superficie) \text{ y } O_2(g) \longrightarrow O_2(superficie)$$

Las moléculas de CO se unen a través de su átomo de carbono a uno o más átomos metálicos de la superficie. Las moléculas de O_2 se unen con menos fuerza.

B *Activación*: Las moléculas de O_2 se disocian en átomos de O, los cuales se unen al sitio con más fuerza:

$$O_2(superficie) \longrightarrow 2O(superficie)$$

Las moléculas de CO se adhieren a la superficie pero se mueven con facilidad de un lado a otro de la superficie.

Superficie del catalizador

Superficie del catalizador

Superficie del catalizador

Superficie del catalizador

C *Reacción*: Los átomos de O reaccionan con las moléculas unidas de CO, para formar moléculas de CO_2:

$$CO(superficie) + O(superficie) \longrightarrow CO_2(superficie)$$

Las moléculas de CO_2 resultantes se unen a la superficie muy débilmente.

D *Desorción*: Las moléculas de producto, CO_2, unidas débilmente, abandonan la superficie:

$$CO_2(superficie) \longrightarrow CO_2(g)$$

Nuevas moléculas de reactivo llegan a la superficie y sustituyen a las que salen, con lo cual se inicia de nuevo el ciclo desde el paso *a*).

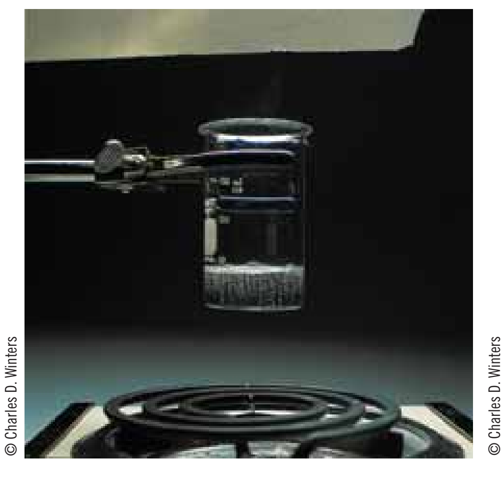
Figura 16.18 Representación esquemática de la catálisis de la reacción $2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$

$$2CO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2CO_2(g)$$

sobre una superficie metálica.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightarrow[NiO]{Pt} 2SO_3(g)$$

El trióxido de azufre es mucho más contaminante que el dióxido de azufre, ya que el SO_3 es el anhídrido del ácido fuerte y el corrosivo ácido sulfúrico. El trióxido de azufre reacciona con el vapor de agua del aire, así como en el escape de los autos, para formar gotitas de ácido sulfúrico. Este problema debe superarse si se sigue usando el tipo actual de convertidor catalítico. Estos mismos catalizadores presentan un problema llamado "envenenamiento" (esto es, quedan



© Charles D. Winters

A Esta reacción tiene lugar con más rapidez si la solución se calienta.

© Charles D. Winters

B Se agrega una cantidad muy pequeña de un óxido de un metal de transición.

© Charles D. Winters

C Este óxido cataliza la reacción de descomposición. La reacción catalizada es tan rápida que la reacción exotérmica hace que la solución se caliente con rapidez y alcance el punto de ebullición del agua, con formación de vapor de agua. Un incremento de temperatura acelera aún más la descomposición, por lo que nunca debe utilizarse una jeringa con punta metálica para extraer una muestra de solución de peróxido de hidrógeno del 30%, ya que el metal puede catalizar en forma peligrosa la descomposición.

A temperatura ambiente, una solución de peróxido de hidrógeno, H_2O_2, del 30% se descompone con mucha lentitud formando O_2 y H_2O.

© Charles D. Winters

El escarabajo bombardero utiliza la descomposición catalizada del peróxido de hidrógeno como medio de defensa. Una enzima que produce el escarabajo cataliza la reacción exotérmica rápida. El vapor de agua que resulta es expulsado junto con otras sustancias químicas irritantes.

inactivos) con plomo. Los combustibles con plomo contienen tetraetilo de plomo, $Pb(C_2H_5)_4$, y tetrametilo de plomo, $Pb(CH_3)_4$. Este tipo de combustibles no es adecuado para los automóviles equipados con convertidores catalíticos. Estados Unidos los excluye por ley para usarlos en tales autos.

Las reacciones que tienen lugar en presencia de un catalizador sólido, sobre una superficie metálica (catálisis heterogénea), suelen seguir una cinética de orden cero. Por ejemplo, la rapidez de descomposición del $NO_2(g)$ a presión elevada sobre una superficie metálica de platino no cambia si se agrega más NO_2, lo cual se debe a que sólo pueden reaccionar las moléculas que están sobre la superficie. Si la superficie metálica queda cubierta en su totalidad por moléculas de NO_2, no pueden *adsorberse* más moléculas hasta que no hayan reaccionado las que ya lo estaban y los productos se separen por *desorción*. Así, es la disponibilidad de los sitios de reacción de la superficie de Pt la que controla la velocidad de reacción y no el número disponible total de moléculas de NO_2.

A continuación se dan ejemplos de otras reacciones importantes que catalizan los metales de transición y sus óxidos.

1. Proceso de Haber para fabricar amoniaco (sección 17.7).

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[\text{alta T, P}]{\text{Fe, óxidos Fe}} 2NH_3$$

2. Proceso de contacto para producir el trióxido de azufre en la fabricación de ácido sulfúrico (sección 28.11).

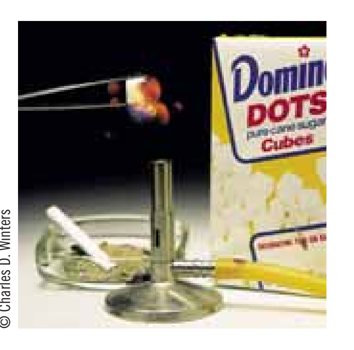
$$2SO_2 + O_2 \xrightarrow[400\ °C]{V_2O_5} 2SO_3$$

3. Cloración de benceno (sección 23.16).

$$\underset{\text{benceno}}{C_6H_6} + Cl_2 \xrightarrow{FeBr_3} \underset{\text{clorobenceno}}{C_6H_5Cl} + HCl$$

4. Hidrogenación de hidrocarburos insaturados (sección 23.17).

$$RCH{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow{Pt} RCH_2CH_3 \qquad R = \text{grupos orgánicos}$$



© Charles D. Winters

Cuando se calienta un cubito de azúcar (sacarosa) hasta su punto de fusión (185 °C), se derrite pero no arde. El cubito de azúcar restregado con la ceniza del cigarro arde pero no se derrite. La ceniza de cigarro contiene trazas de compuestos metálicos que catalizan la combustión del azúcar.

Las enzimas como catalizadores biológicos

Las **enzimas** son proteínas que actúan como catalizadores en reacciones bioquímicas específicas de los sistemas vivos. En las reacciones catalizadas por enzimas, los reactivos reciben el nombre de **sustratos**. Muchas enzimas distintas catalizan miles de procesos vitales en nuestro organismo. Por ejemplo, la enzima anhidrasa carbónica cataliza la combinación de CO_2 y agua (los sustratos), lo cual facilita casi todo el transporte de CO_2 en la sangre. Esta reacción de síntesis, de ordinario muy lenta, procede con rapidez en presencia de la anhidrasa carbónica; una sola molécula de esta enzima puede promover la conversión de más de un millón de moléculas de dióxido de carbono por segundo. Cada enzima es en extremo específica y sólo cataliza unas cuantas reacciones muy afines o, en muchos casos, una sola reacción, sólo con ciertos sustratos. Las teorías modernas de la acción enzimática atribuyen esto al requisito de ajuste muy específico de la forma (geometría molecular) para que un sustrato en particular pueda unirse a una enzima en particular (figura 16.19).

Las reacciones catalizadas por enzimas son ejemplos importantes de reacciones de orden cero; esto es, la velocidad de esta reacción es independiente de la concentración del sustrato (siempre que esté presente *algo* de sustrato).

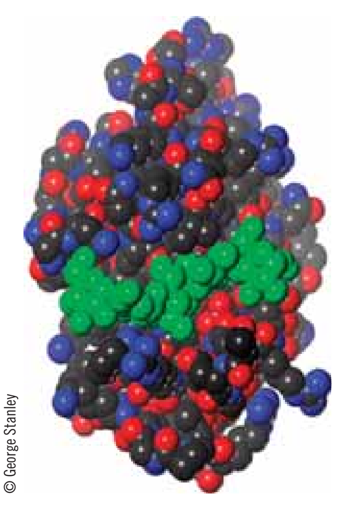
$$\text{velocidad} = k$$

El sitio activo de una enzima puede enlazarse a una molécula de sustrato a la vez (o a un par, si la reacción se une con dos moléculas reactivas), sin importar cuántas otras moléculas reactivas están disponibles en los alrededores.

El amoniaco es un producto químico industrial muy importante que se emplea como fertilizante y en la fabricación de muchos otros productos químicos. La reacción del hidrógeno con el nitrógeno es una reacción espontánea en términos termodinámicos (favorece la formación de productos); sin embargo, sin un catalizador esta reacción es muy lenta aun a temperatura elevada. Para su fabricación en el proceso de Haber se usa un catalizador de hierro entre 450 °C y 500 °C y presión elevada.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \xrightarrow{Fe} 2NH_3(g) \qquad \Delta G^0 = -194.7 \text{ kJ/mol (a 500 °C)}$$

Aun así, el hierro no es un catalizador muy efectivo, incluso bajo estas condiciones extremas.



© George Stanley

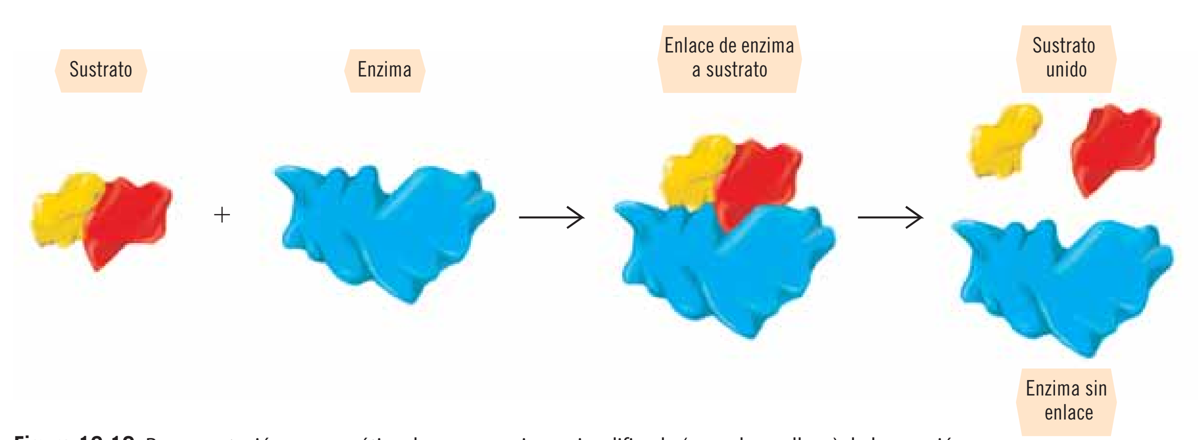


Figura 16.19 Representación esquemática de un mecanismo simplificado (cerradura y llave) de la reacción de una enzima. Los sustratos (reactivos) se ajustan a los sitios activos de la molécula de enzima en forma muy parecida a como se ajusta una llave con su cerradura. Cuando la reacción termina, los productos ya no ajustan tan bien a los sitios activos como lo hacen los reactivos. Al separarse de la enzima, la dejan libre para proseguir la catálisis con más moléculas de reactivo. Durante el proceso, la enzima no cambia en forma permanente. Esta ilustración es la de un proceso en el cual una molécula compleja de reactivo se separa para formar dos moléculas de productos más sencillos. Una reacción semejante es aquella en la que se forman azúcares más sencillos a partir de carbohidratos complejos. Algunas enzimas catalizan la combinación de moléculas sencillas para formar otras más complejas.

QUÍMICA APLICADA

Ozono

El ozono, O_3, es un agente oxidante tan potente que en concentraciones importantes causa la degradación de muchos plásticos, metales y hule, así como de los tejidos de plantas y animales. Por lo tanto, la exposición al ozono de nuestro medio ambiente inmediato debe reducirse al mínimo. Sin embargo, en la atmosfera superior el ozono desempeña una función muy importante en la absorción de la radiación dañina del Sol. Mantener concentraciones apropiadas de ozono, reduciendo al mínimo su producción donde es peligroso y evitar su destrucción donde es benéfico, es un reto importante para la química ambiental.

El ozono se forma en la atmosfera superior cuando algunas moléculas de O_2 absorben radiación solar ultravioleta de alta energía y se disocian en átomos de oxígeno; entonces estos se combinan con otras moléculas de O_2 para formar ozono.

$$O_2(g) + \text{radiación UV} \longrightarrow 2\,O(g) \quad \text{(paso 1-ocurre una vez)}$$
$$O_2(g) + O(g) \longrightarrow O_3(g) \quad \text{(paso 2-ocurre dos veces)}$$
$$3O_2(g) + \text{radiación UV} \longrightarrow 2O_3(g) \quad \text{(reacción neta)}$$

Aunque también se descompone en la atmosfera superior, el suministro de ozono se restablece en forma continua mediante este proceso. Su concentración en la estratosfera (≈11 a 50 km arriba de la superficie terrestre) es del orden de 10 ppm (partes por millón), en tanto que sólo es de 0.04 ppm cerca de la superficie terrestre.

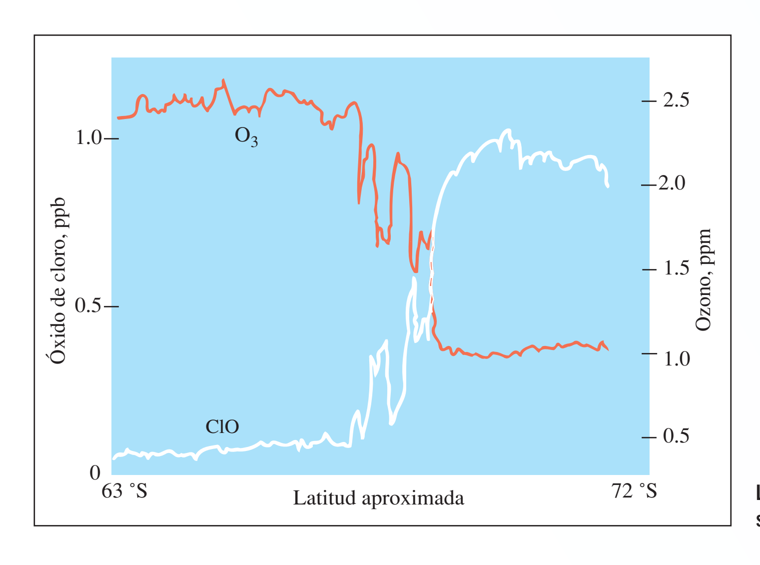
La capa de ozono de mayor altitud es la que absorbe bastante de la luz ultravioleta dañina solar en el intervalo de longitud de onda de 20-30 Å.

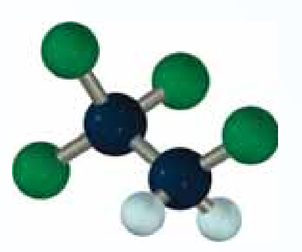
$$O_3(g) + \text{radiación UV} \longrightarrow O_2(g) + O(g) \quad \text{(paso 1-ocurre una vez)}$$
$$O_2(g) + O(g) \longrightarrow O_3(g) \quad \text{(paso 2-ocurre una vez)}$$
$$\text{Ninguna reacción neta}$$

Se advierte que cada vez que esta secuencia tiene lugar, el O_3 absorbe un fotón de luz ultravioleta. Sin embargo, en el proceso se regenera tanto ozono como el que se consume; por lo tanto, cada molécula de ozono de la estratosfera puede absorber una gran cantidad de luz ultravioleta. Si esta radiación de alta energía llegara a la superficie terrestre con gran intensidad, sería muy dañina para plantas y animales (incluso para los humanos). Se ha estimado que la incidencia de cáncer en la piel se incrementaría el 2% por cada disminución del 1% de la concentración de ozono en la estratósfera.

Los clorofluorocarbonos (CFC) son compuestos químicamente inertes, no inflamables y no tóxicos que como solventes son insuperables y se han usado en muchos procesos industriales; son también refrigerantes excelentes en sistemas de aire acondicionado y en refrigeradores. Los dos CFC que se han utilizado a gran escala son el Freón−11 y el Freón−12 (Freón es marca registrada de DuPont).

Freón-11 es CCl_3F (Cl—C(Cl)(Cl)—F)   Freón-12 es CCl_2F_2 (Cl—C(Cl)(F)—F)





El compuesto que se conoce como HCFC−134 es un fluorocarbono de uso corriente en sistemas de aire acondicionado de hogares y automóviles.

La gráfica muestra la disminución de $[O_3]$ y el aumento de [ClO] sobre la Antártida.

Los CFC son tan inertes en términos químicos que no se descomponen con facilidad; esto es, no se descomponen en compuestos más sencillos cuando se liberan a la atmosfera. A través del tiempo, las corrientes de aire han llevado a los CFC a la estratosfera, donde han quedado expuestos a cantidades grandes de radiación ultravioleta.

En 1974, Mario Molina y Sherwood Rowland, de la Universidad de California-Irvine, demostraron en su laboratorio que cuando los CFC se exponen a radiación ultravioleta de alta energía se descomponen para formar *radicales* de cloro.

$$CCl_2F_2 \xrightarrow[\text{UV}]{\text{Radiación}} \cdot CClF_2 + :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \qquad \text{(un radical de cloro)}$$

Molina y Rowland predijeron que estos radicales muy reactivos podrían causar problemas al catalizar la destrucción del ozono de la estratosfera.

Desde 1979, los investigadores han observado el adelgazamiento de la capa de ozono sobre la Antártida. Cada primavera (otoño en el Hemisferio Norte) desde 1983, las imágenes satelitales muestran el "agujero" en la capa de ozono en el Polo Sur. Durante agosto y septiembre de 1987, un grupo de investigadores de la NASA envió un avión equipado con instrumentos analíticos complicados que se introdujo en el agujero de ozono 25 veces. Mediante las mediciones que hicieron, se demostró que conforme aumentaba la concentración de radicales óxido de cloro, Cl — O, disminuía la concentración de ozono.

En septiembre de 1992, este *agujero de ozono* era casi tres veces el área de Estados Unidos. En diciembre de 1994, tres años de datos del Satélite de Investigación de la Atmosfera Superior, SIAS (UARS, por su sigla en inglés), de la NASA proporcionaron evidencias concluyentes de que los CFC eran los que estaban destruyendo principalmente la capa de ozono. También se observó un adelgazamiento considerable de la capa de ozono en el Hemisferio Norte.

La siguiente es una representación simplificada de la reacción en cadena que ahora se cree que explica la destrucción de la mayor parte del ozono de la estratosfera.

$$:\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + O_3 \longrightarrow Cl{-}\ddot{\underset{..}{O}}\cdot + O_2 \qquad \text{(paso1)}$$

$$Cl{-}\ddot{\underset{..}{O}}\cdot + O \longrightarrow :\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + O_2 \qquad \text{(paso 2)}$$

$$O_3(g) + O \longrightarrow 2O_2(g) \qquad \text{(reacción neta)}$$

Para que ocurra el paso 2 se dispone de un suministro suficiente de átomos de oxígeno, O, en la atmosfera superior. La reacción neta da como resultado la destrucción de una molécula de ozono. Sin embargo, el radical cloro que inicia el primer paso de esta secuencia de reacciones se regenera en el segundo paso; de esta manera, un solo radical de cloro puede actuar como catalizador para destruir muchos miles de moléculas de O_3. Se conocen bien otras reacciones que también destruyen el ozono de la estratosfera, pero las evidencias indican de modo concluyente que los CFC son los principales culpables.

Desde enero de 1978, en Estados Unidos se prohibió el uso de los CFC en latas de aerosol y las leyes cada vez más estrictas prohíben la liberación hacia la atmosfera de CFC de fuentes como acondicionadores de aire de automóviles y de refrigeradores obsoletos. En el Protocolo de Montreal, firmado por 24 países en 1989, se hace un llamado a reducir la fabricación y uso de muchos CFC. Desde el llamado a la proscripción completa para fabricar CFC ha habido muchos acuerdos internacionales. Se han hecho esfuerzos para desarrollar sustancias que los sustituyan y continúa el control de los ya existentes. Las buenas noticias son que los científicos creen que el agujero de ozono disminuirá y probablemente desaparecerá durante el siglo XXI *si* los tratados internacionales siguen vigentes y se instrumentan en todo el mundo. Estas son dos grandes esperanzas.

Puede encontrarse información adicional sobre el ozono estratosférico en el sitio oficial de la NASA, stratospheric.gsfc.nasa.gov, y en otros sitios web.

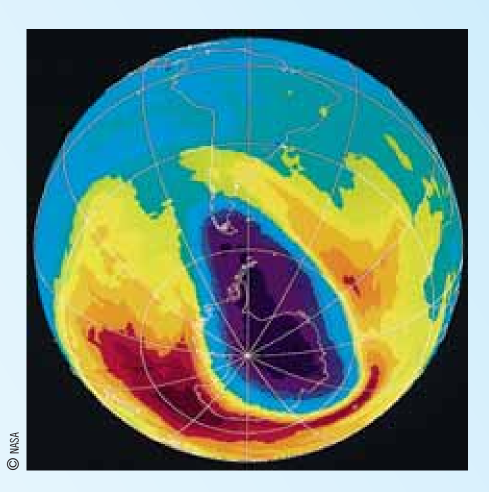

© NASA

Imagen generada por computadora de parte del Hemisferio Sur el 17 de octubre de 1994. Revela el "agujero" de ozono (*áreas negra y púrpura*) sobre la Antártida y la punta de Sudamérica. En gran parte de Sudamérica y América Central hay niveles de ozono relativamente bajos (*áreas azul y verde*). Los niveles normales de ozono se muestran en amarillo, naranja y rojo. El agujero de ozono no es estacionario, sino que se desplaza debido a las corrientes de aire.

▶ El proceso recibe el nombre de fijación de nitrógeno. El amoniaco puede usarse en la síntesis de muchos compuestos biológicos que contienen nitrógeno, como las proteínas y los ácidos nucleicos.

▶ Los iones de los metales de transición están presentes en los sitios activos de algunas enzimas.

En contraste, un tipo de enzimas llamadas nitrogenasas, que están presentes en algunas bacterias, catalizan la reacción entre N_2 y H_2 para formar NH_3 a temperatura ambiente y a presión atmosférica. Las legumbres son las plantas que mantienen a estas bacterias, las cuales pueden obtener nitrógeno en forma de N_2 de la atmosfera y convertirlo en amoniaco.

En comparación con los catalizadores fabricados, casi todas las enzimas son sumamente eficaces aun en condiciones muy suaves. Si los químicos y los bioquímicos pudieran preparar catalizadores que tuvieran una fracción de la eficiencia de las enzimas, estos catalizadores beneficiarían en gran medida la salud y la economía del mundo. Una de las áreas más activas de la investigación química actual es tratar de descubrir o sintetizar catalizadores que puedan imitar la eficiencia de enzimas de procedencia natural como las nitrogenasas. Este descubrimiento sería importante para la industria, ya que debido a las altas temperaturas y presiones que se necesitan para efectuarlo, cerca del 1% del suministro de energía a nivel mundial se utiliza en el proceso de Haber. Desarrollar mejores catalizadores podría reducir el costo del cultivo de alimentos con la ayuda de fertilizantes que tienen como base el amoniaco. A final de cuentas, esto ayudaría a la alimentación de la creciente población mundial.

TÉRMINOS CLAVE

Catalizador Sustancia que incrementa la rapidez a la que ocurre una reacción; se regenera durante el curso de la reacción y puede interactuar con más reactivos para convertirlos en productos.

Catalizador heterogéneo Catalizador que existe en una fase distinta (sólido, líquido o gas) a la de los reactivos; la mayoría son sólidos.

Catalizador homogéneo Catalizador que existe en la misma fase (líquido o gas) que la de los reactivos.

Cinética química Estudio de la velocidad y los mecanismos de las reacciones químicas y de los factores que dependen de ellas.

Colisión efectiva Colisión entre moléculas que da lugar a una reacción; aquella en la cual las moléculas chocan con la orientación apropiada y con energía suficiente para reaccionar.

Constante de velocidad Constante de proporcionalidad determinada por medios experimentales que es diferente para reacciones distintas y que, para una reacción dada, sólo cambia con la temperatura o la presencia de un catalizador; k en la expresión de la ley de velocidad, velocidad $= k[A]^x[B]^y$. También se le llama *constante de velocidad específica*.

Coordenada de reacción Avance a lo largo de la trayectoria de reactivos a productos.

Ecuación de Arrhenius Ecuación en la que se relaciona la constante de velocidad específica con la energía de activación y la temperatura.

Ecuación integrada de velocidad Ecuación en la que se relaciona la concentración de reactivo que queda con el tiempo transcurrido; tiene diferente forma matemática para distintas órdenes de reacción.

Energía de activación Energía cinética que deben tener las moléculas de reactivos para permitirles llegar al estado de transición a fin de que pueda ocurrir una reacción. También se conoce como *barrera de activación*.

Enzima Proteína que actúa como catalizador en un sistema biológico.

Estado de transición Estado de energía relativamente grande en el cual las moléculas de los reactivos se encuentran fragmentadas en forma parcial y las nuevas se están formando de manera parcial.

Expresión de la ley de velocidad Ecuación en la que se relacionan la velocidad de reacción con la concentración de los reactivos y la constante de velocidad específica; velocidad $= k[A]^x[B]^y$. El exponente de la concentración de los reactivos *no necesariamente* coincide con los coeficientes de la ecuación química global balanceada. La expresión de la ley de velocidad debe determinarse a partir de datos experimentales. También se le llama *ley de velocidad*.

Intermediario de reacción Especie que se produce y luego se consume por completo durante una reacción de múltiples pasos; generalmente es de vida corta.

Mecanismo de reacción Es la secuencia de pasos fundamentales por la que los reactivos se convierten en productos.

Método de las velocidades iniciales Método para determinar la expresión de la ley de velocidad en el que se lleva a cabo una reacción con concentraciones iniciales diferentes y se analizan los cambios de velocidad inicial que resultan.

Orden de un reactivo Potencia a la que se eleva la concentración de un reactivo en la expresión de la ley de velocidad.

Orden de una reacción Suma de las potencias a las que se elevan todas las concentraciones en la expresión de la ley de velocidad; también recibe el nombre de *orden global de una reacción*.

Paso determinante de la velocidad Paso elemental más lento de un mecanismo de reacción; el paso que limita la velocidad global de reacción.

Paso elemental Paso individual del mecanismo mediante el cual ocurre una reacción; en cada paso elemental, el orden de reacción *debe* coincidir con el coeficiente de los reactivos de ese paso.

Paso fundamental Véase *Paso elemental*.

Reacción termodinámicamente favorable (espontánea) Reacción que tiene lugar con una liberación neta de energía libre, G; reacción en la cual ΔG es negativo (consulte la sección 15.16).

Sustrato Reactivo de una reacción catalizada por enzimas.

Teoría de las colisiones Teoría de la velocidad de reacción que establece que debe haber colisiones efectivas entre las moléculas de reactivos para que la reacción ocurra.

Teoría del estado de transición Teoría de la velocidad de reacción en la que se establece que los reactivos pasan por estados de transición de alta energía antes de convertirse en productos.

Velocidad de reacción Cambio de concentración de un reactivo o producto por unidad de tiempo.

Vida media de un reactivo ($t_{1/2}$) Tiempo necesario para que la mitad de ese reactivo se convierta en producto(s).

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

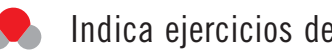
Conceptos generales

1. Resuma brevemente los efectos de los cuatro factores que afectan la velocidad de reacción.
2. Describa las características básicas de la teoría de las colisiones y de la teoría del estado de transición.
3. ¿Qué es una expresión de la ley de velocidad? Describa cómo se determina para una reacción en particular.
4. Mencione la diferencia entre reacciones termodinámicamente favorables y reacciones cinéticamente estables. ¿Qué puede decirse acerca de las relaciones entre ambas?
5. ¿Qué se entiende por mecanismo de reacción? ¿Qué relación hay entre el mecanismo y el orden de reacción?
6. ¿Qué puede decirse sobre la relación, si la hay, entre los coeficientes de la ecuación *global* balanceada de una reacción y la potencia a la cual están elevadas las concentraciones en la expresión de la ley de velocidad? ¿Con qué están relacionadas estas potencias?
7. Exprese la velocidad de reacción $2NH_2H_4(\ell)+N_2O_4(\ell) \longrightarrow 3N_2(g)+4H_2O(g)$ en términos de *a*) $\Delta[N_2O_4]$; *b*) $\Delta[N2]$.
8. Exprese la velocidad de reacción en términos de la velocidad de cambio de cada reactivo y producto de las siguientes reacciones.
   a) $3ClO-(ac) \longrightarrow ClO_3-(ac) + 2Cl-(ac)$
   b) $2SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2SO_3(g)$
   c) $C_2H_4(g) + Br_2(g) \longrightarrow C_2H_4Br_2(g)$
   d) $(C_2H_5)_2(NH)_2 + I_2 \longrightarrow (C_2H_5)2N_2 + 2HI$ (fase líquida)
9. A un tiempo dado, el N_2 está reaccionando con H_2 a una velocidad de 0.30 *M*/min para formar NH_3. A ese tiempo, ¿cuál es la rapidez a la que el otro reactivo está cambiando y la rapidez a la cual el producto está cambiando?
   $$N_2 + 3H_2 \longrightarrow 2NH_3$$
10. En la siguiente ecuación se muestra la formación de NO y H_2O por oxidación de amoniaco. A un tiempo dado, el NH_3 está reaccionando a una velocidad de 1.20 *M*/min. A ese tiempo, ¿cuál es la rapidez a la que el otro reactivo está cambiando y la rapidez a la cual cada producto está cambiando?
    $$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O$$
11. ¿Por qué los cristales grandes de azúcar arden con más lentitud que el azúcar en forma de polvo fino?
12. Algunos fuegos artificiales son brillantes por la combustión de magnesio. Especule cómo se elaboran los fuegos artificiales usando magnesio. ¿En qué radica la importancia del tamaño de las piezas de magnesio? ¿Qué esperaría que ocurriera si las piezas que se usaron eran muy grandes o muy pequeñas?

© Charles Steele

Expresión de la ley de velocidad

13. Una reacción tiene la ecuación de velocidad experimental velocidad = $k[A]^2$. ¿Cómo cambiará la velocidad si la concentración de A se triplica? ¿Y si la concentración de A se reduce a la mitad?
14. A cierta temperatura, la expresión de velocidad de la siguiente reacción es velocidad = $k[NO]^2[O_2]$. Se efectúan dos experimentos donde ocurre esta reacción a la misma temperatura. En el segundo experimento, la concentración inicial de NO se reduce a la mitad, en tanto que la concentración inicial de O_2 se duplica. La velocidad inicial del segundo experimento, ¿cuántas veces será igual a la del primero?
    $$2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$$
15. Se encuentra que la expresión de ley de velocidad es velocidad = $k[N_2O_5]$. ¿Cuál es el orden de reacción global?
    $$2N_2O_5(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$



* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

16. Utilice el tiempo expresado en segundos para dar las unidades de la constante de velocidad de reacciones, que son *a*) de primer orden global, *b*) de segundo orden global, *c*) de tercer orden global, *d*) de orden $1\frac{1}{2}$ global.

17. Los datos de velocidad de la siguiente reacción se obtuvieron a 25 °C. ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad de esta reacción?

$$A + 2B \longrightarrow C + 2D$$

Expt.	[A] inicial (mol/L)	[B] inicial (mol/L)	Velocidad inicial de formación de C ($M \cdot min^{-1}$)
1	0.10	0.10	3.0×10^{-4}
2	0.30	0.30	9.0×10^{-4}
3	0.10	0.30	3.0×10^{-4}
4	0.20	0.40	6.0×10^{-4}

18. Los datos de velocidad de la siguiente reacción se obtuvieron a 25 °C. ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad de esta reacción?

$$2A + B + 2C \longrightarrow D + 2E$$

Expt.	[A] inicial (M)	[B] inicial (M)	[C] inicial (M)	Velocidad inicial de formación de D ($M \cdot min^{-1}$)
1	0.10	0.10	0.20	5.0×10^{-4}
2	0.20	0.30	0.20	1.5×10^{-3}
3	0.30	0.10	0.20	5.0×10^{-4}
4	0.40	0.30	0.60	4.5×10^{-3}

19. La reacción de $CO(g) + NO_2(g)$ es de segundo orden en NO_2 y de orden cero en CO a temperaturas menores a 500 K.
a) Escriba la ley de velocidad de la reacción.
b) ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción si la concentración NO_2 se reduce a la mitad?
c) ¿Cómo cambiará la velocidad de la reacción si la concentración de CO se duplica?

20. A continuación se enlistan las ecuaciones para tres reacciones y su expresión de la ley de velocidad.

Reacción	Ley de velocidad
$2NO(g) + 2H_2(g) \longrightarrow N_2(g) + 2H_2O(g)$	velocidad $= k[NO]^2 [H_2]$
$2ICl(g) + H_2(g) \longrightarrow 2HCl(g) + I_2(g)$	velocidad $= k[ICl] [H_2]$
$H_2(g) + Br_2(g) \longrightarrow 2HBr(g)$	velocidad $= k[H_2] [Br_2]$

¿Para cuáles de estas reacciones la duplicación de la concentración de H_2 duplicará la velocidad de reacción? ¿Para cuáles de estas reacciones la duplicación de la concentración de H_2 cuadruplicará la velocidad de reacción? ¿Para cuáles de estas reacciones la duplicación de la concentración de H_2 no tendrá efecto sobre la velocidad de la reacción?

21. Para una reacción que involucra la descomposición de Y, se obtuvieron los siguientes datos:

Velocidad (mol/L · min)	0.228	0.245	0.202	0.158
[Y]	0.200	0.170	0.140	0.110

a) Determine el orden de la reacción.
b) Escriba la expresión de velocidad para la descomposición de Y.
c) Calcule K para el experimento antes mencionado.

22. Los datos de velocidad de la siguiente reacción se obtuvieron a una temperatura en particular.

$$2ClO_2(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow ClO_3^-(ac) + ClO_2^-(ac) + H_2O(\ell)$$

Expt.	$[ClO_2]$ inicial (mol/L)	$[OH^-]$ inicial (mol/L)	Velocidad inicial de formación de C ($M\ s^{-1}$)
1	0.012	0.012	2.07×10^{-4}
2	0.012	0.024	4.14×10^{-4}
3	0.024	0.012	8.28×10^{-4}
4	0.024	0.024	1.66×10^{-3}

a) ¿Cuál es la expresión de la ley de velocidad de esta reacción?
b) Describa el orden de la reacción respecto de cada reactivo y el orden global.
c) ¿Cuáles son el valor y las unidades de la constante de velocidad específica?

23. De la reacción

$$(C_2H_5)_2(NH)_2 + I_2 \longrightarrow (C_2H_5)_2N_2 + 2HI$$

se obtuvieron los datos siguientes de velocidad inicial.

Expt.	$[(C_2H_5)_2(NH)_2]_0$ (mol/L)	$[I_2]_0$ (mol/L)	Velocidad inicial de formación de $(C_2H_5)_2N_2$
1	0.015	0.015	$3.15\ M \cdot s^{-1}$
2	0.015	0.045	$9.45\ M \cdot s^{-1}$
3	0.030	0.045	$18.9\ M \cdot s^{-1}$

a) Escriba la expresión de la ley de velocidad. *b*) ¿Cuáles son el valor y las unidades de la constante de velocidad específica?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

24. ▲ Dados los datos de la reacción A + B $\longrightarrow$ C, escriba la expresión de la ley de velocidad.

Expt.	[A] inicial (M)	[B] inicial (M)	Velocidad inicial de formación de C ($M \cdot s^{-1}$)
1	0.10	0.20	5.0×10^{-6}
2	0.10	0.30	7.5×10^{-6}
3	0.20	0.40	4.0×10^{-5}

25. ▲ *a*) Dados los datos de la reacción A + B $\longrightarrow$ C, escriba la expresión de la ley de velocidad. *b*) ¿Cuáles son el valor y las unidades de la constante de velocidad específica?

Expt.	[A] inicial (M)	[B] inicial (M)	Velocidad inicial de formación de C ($M \cdot s^{-1}$)
1	0.25	0.15	8.0×10^{-5}
2	0.25	0.30	3.2×10^{-4}
3	0.50	0.60	5.12×10^{-3}

26. ▲ *a*) Dados los datos de la reacción A + B $\longrightarrow$ C, escriba la expresión de la ley de velocidad. *b*) ¿Cuáles son el valor y las unidades de la constante de velocidad específica?

Expt.	[A] inicial (M)	[B] inicial (M)	Velocidad inicial de formación de C (M/s)
1	0.10	0.10	2.0×10^{-4}
2	0.10	0.20	8.0×10^{-4}
3	0.20	0.40	2.56×10^{-2}

27. ▲ Considere la reacción química entre los compuestos A y B que es de primer orden respecto de A y de primer orden respecto de B. Con la información que se da aquí, llene los espacios en blanco.

Expt.	Velocidad ($M \cdot s^{-1}$)	[A]	[B]
1	0.24	0.20 M	0.050 M
2	0.20	____ M	0.030 M
3	0.80	0.40 M	____ M

28. ▲ Considere la reacción química entre los compuestos A y B que se encontró que es de primer orden respecto de A y de segundo orden respecto de B. Con la información siguiente, llene los espacios en blanco.

Expt.	Velocidad ($M \cdot s^{-1}$)	[A]	[B]
1	0.150	1.00 M	0.200 M
2	_____	2.00 M	0.200 M
3	_____	2.00 M	0.400 M

29. ▲ A una temperatura dada, la rapidez de descomposición del NO_2 según la reacción siguiente es de 5.4×10^{-5} mol de NO_2/L·s cuando $[NO_2] = 0.0110$ mol/L.

$$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

a) Suponga que la ley de velocidad es: velocidad = $k[NO_2]$. ¿Qué velocidad de desaparición de NO_2 se predice cuando $[NO_2] = 0.00500$ mol/ L? *b*) Ahora considere que la ley de velocidad es: velocidad = $k[NO_2]_2$. ¿Qué velocidad de desaparición de NO_2 se predice cuando $[NO_2] = 0.00500$ mol/L? *c*) Cuando $[NO_2] = 0.00500$ mol/ L, se observa que la velocidad es de 1.4×10^{-5} mol de NO_2/L·s. ¿Cuál ley de velocidad es correcta? *d*) Calcule la constante de velocidad. (*Recordatorio*: exprese la velocidad de reacción en términos de la velocidad de desaparición de NO_2).

Ecuaciones de velocidad integrada y vida media

30. ¿Qué se entiende por vida media de un reactivo?

31. La ley de velocidad de la reacción de la sacarosa en agua

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O \longrightarrow 2C_6H_{12}O_6$$

es velocidad = $k[C_{12}H_{22}O_{11}]$. Después de 2.57 horas a 25 °C, 6.00 g/L $C_{12}H_{22}O_{11}$ disminuyó a 5.40 g/L. Evalúe k de esta reacción a 25 °C.

© Charles D. Winters

Sacarosa (azúcar de mesa)

32. La constante de velocidad de la descomposición del dióxido de nitrógeno

$$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

con un rayo láser es de 1.70 M^{-1}·min^{-1}. Calcule el tiempo, en segundos, que se necesita para que 2.00 mol/L de NO_2 disminuyan a 1.25 mol/L.

33. La constante de velocidad de segundo orden de la siguiente reacción en fase gaseosa es de 0.0442 M^{-1}·s^{-1}. Se comienza con 0.135 mol de C_2F_4 en un recipiente de 2.00 L, sin C_4F_8 presente al inicio.

$$2C_2F_4 \longrightarrow C_4F_8$$

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

a) ¿Cuál será la concentración de C_2F_4 después de 1.00 hora? *b*) ¿Cuál será la concentración de C_4F_8 después de 1.00 hora? *c*) ¿Cuál es la vida media de la reacción de la concentración inicial de C_2F_4 que se dio en la parte *a*)? *d*) ¿Cuánto tiempo tarda en desaparecer la mitad del C_2F_4 que queda después de 1.00 hora?

34. La reacción de descomposición del disulfuro de carbono, CS_2, en monosulfuro de carbono, CS, y azufre es de primer orden con $k = 2.8 \times 10^{-7}\ s^{-1}$, a 1000 °C.

$$CS_2 \longrightarrow CS + S$$

a) ¿Cuál es la vida media de esta reacción a 1000 °C? *b*) ¿Cuántos días tarda una muestra de 2.00 gramos de CS_2 en descomponerse hasta quedar 0.75 g de CS_2? *c*) Con referencia a la parte *b*), ¿cuántos gramos de CS estarían presentes luego de este lapso de tiempo? *d*) ¿Cuántos gramos de una muestra de 2.00 gramos de CS_2 quedarían después de 45.0 días?

35. ▲ La constante de velocidad de primer orden para la conversión de ciclobutano en etileno a 1000 °C es de 87 s^{-1}. *a*) ¿Cuál es la vida media de esta reacción a 1000 °C? *b*) Si se comienza con 4.00 g de ciclobutano, ¿cuánto tiempo tardan en consumirse 2.50 g de éste? (*Sugerencia*: exprese la proporción de concentraciones $[A]_0/[A]$ en términos de masa, masa molecular y volumen.) *c*) De una muestra inicial de 1.00 g de ciclobutano, ¿qué tanto quedaría después de 1.00 s?

ciclobutano $\longrightarrow$ 2 etileno

36. ▲ Para la reacción

$$2NO_2 \longrightarrow 2NO + O_2$$

la ecuación de velocidad es

$$\text{velocidad} = 1.4 \times 10^{-10}\ M^{-1} \cdot \text{min}^{-1}[NO_2]_2 \text{ a } 25\ °C$$

a) Si al inicio hay 3.00 moles de NO_2 en un recipiente sellado de 2.00 L a 25 °C, ¿cuál es la vida media de la reacción? *b*) Con base en la parte *a*), ¿qué concentración y cuántos gramos de NO_2 quedan después de 115 años? *c*) Con base en la parte *b*), ¿qué concentración de NO se habrá producido en el mismo lapso de tiempo?

37. La constante de velocidad de primer orden del decaimiento radiactivo del radio 223 es de 0.0606 día^{-1}. ¿Cuál es la vida media del radio 223?

38. El ciclopropano se reordena para formar propeno en una reacción que sigue una cinética de primer orden. A 800 K, la constante de velocidad específica de esta reacción es de $2.74 \times 10^{-3} s^{-1}$. Suponga que se comienza con una concentración de ciclopropano 0.290 *M*. ¿Cuánto tiempo tardará en desaparecer el 99.0% del ciclopropano según esta reacción?

ciclopropano $\longrightarrow$ propano

39. La constante de velocidad de la reacción de primer orden

$$N_2O_5 \longrightarrow 2NO_2 + \frac{1}{2}O_2$$

es de $1.20 \times 10^{-2}\ s^{-1}$ a 45 °C y la concentración inicial de N_2O_5 es 0.01500 *M*. *a*) ¿Cuánto tardará la concentración en disminuir a 0.00100 *M*? *b*) ¿Cuánto tiempo más tardará en disminuir a 0.000900 *M*?

40. La conocida regla de pulgar de que la velocidad de una reacción duplica aproximadamente por cada 10 °C de aumento en la temperatura (alrededor de temperatura ambiente) se ha demostrado que es consistente con la ecuación de Arrhenius utilizando una energía de activación típica de 50 kJ/mol. ¿Cuánto sería la tasa de cambio de estas reacciones si la temperatura de la reacción se cambiara de 90 °C a 100 °C y de 0 °C a 10 °C?

41. La descomposición térmica del amoniaco a temperatura elevada se estudió en presencia de gases inertes. Se proporcionan los datos de un solo experimento a 2000 K.

$$NH_3 \longrightarrow NH_2 + H$$

t (horas)	$[NH_3]$ (mol/L)
0	8.000×10^{-7}
25	6.75×10^{-7}
50	5.84×10^{-7}
75	5.15×10^{-7}

Trace la gráfica de la expresión de concentración apropiada en función del tiempo para obtener el orden de reacción. Determine la constante de velocidad de la reacción a partir de la pendiente de la línea y utilice los datos que se dan y la ecuación integrada de velocidad para verificar su respuesta.

42. Los siguientes datos se obtuvieron de un estudio de la descomposición de una muestra de HI sobre la superficie de un alambre de oro. *a*) Trace una gráfica de los datos para encontrar el orden de reacción, la constante de velocidad y la ecuación de velocidad. *b*) Calcule la concentración de HI en mmol/L a 600 s.

t (segundos)	[HI] (mmol/L)
0	5.46
250	4.10
500	2.73
750	1.37

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

43. La descomposición del SO_2Cl_2 en fase gaseosa,

$$SO_2Cl_2 \longrightarrow SO_2 + Cl_2$$

se puede estudiar midiendo la concentración de Cl_2 a medida que la reacción procede. Se comienza con $[SO_2Cl_2]_0 = 0.250\ M$.
Manteniendo una temperatura constante de 320 °C, se sigue el cambio de la concentración de Cl_2, con los resultados siguientes.

***t* (horas)**	**$[Cl_2]$ (mol/L)**
0.00	0.000
2.00	0.037
4.00	0.068
6.00	0.095
8.00	0.117
10.00	0.137
12.00	0.153
14.00	0.168
16.00	0.180
18.00	0.190
20.00	0.199

a) Trace una gráfica del $[Cl_2]$ en función de *t*. *b*) Trace una gráfica de $[SO_2Cl_2]$ en función de *t*. *c*) Determine la ley de velocidad de esta reacción. *d*) ¿Cuáles son el valor y las unidades de la constante de velocidad específica a 320 °C? *e*) ¿Cuánto tiempo tardará en reaccionar el 95% del SO_2Cl_2 inicial?

44. ▲ A cierta temperatura, la constante de velocidad de descomposición del HI sobre una superficie de oro es de $0.080\ M\cdot s^{-1}$.

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

a) ¿Cuál es el orden de reacción? *b*) ¿Cuánto tiempo llevará para que la concentración de HI disminuya de 1.50 *M* a 0.15 *M*?

45. A la temperatura corporal, la constante de velocidad de primer orden para eliminar el agente de quimioterapia de cáncer, cisplatino, es de $1.87 \times 10^{-3}\ min^{-1}$. ¿Cuál será la concentración de cisplatino de un paciente 36 horas después de que la concentración llegó a $4.75 \times 10^{-3}\ M$?

46. La constante de velocidad de primer orden para la descomposición de un insecticida en suelo húmedo es de $3.0 \times 10^{-3}\ d^{-1}$. ¿Cuánto tiempo tardará en descomponerse el 75% del insecticida?

Energía de activación, temperatura y catálisis

47. La reacción del siguiente reordenamiento es de primer orden

$$CH_3NC \longrightarrow CH_3CN$$

En una tabla de datos cinéticos, se encuentran los valores siguientes de esta reacción: $A = 3.98 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $E_a = 160.$ kJ/mol. *a*) Calcule el valor de la constante de velocidad específica a temperatura ambiente, 25 °C. *b*) Calcule el valor de la constante de velocidad específica a 115 °C.

48. La siguiente reacción de descomposición en fase gaseosa es de primer orden:

$$C_2H_5Cl \longrightarrow C_2H_4 + HCl$$

En una tabla de datos cinéticos, se encuentran los valores siguientes de esta reacción: $A = 1.58 \times 10^{13}\ s^{-1}$, $E_a = 273$ kJ/mol. *a*) Calcule el valor de la constante de velocidad específica a temperatura ambiente, 25 °C. *b*) Calcule el valor de la constante de velocidad específica a 275 °C.

49. Dibuje diagramas de energía de reacción típicos de reacciones de un solo paso que liberan energía y que absorben energía. Indique la diferencia entre cambio de energía neto, ΔE, de cada tipo de reacción y la energía de activación. Señale la energía potencial de reactivos y productos de ambos tipos de reacción.

50. Utilice gráficas para ilustrar cómo la presencia de un catalizador afecta la velocidad de una reacción.

51. ¿Cuál es la diferencia entre catalizadores homogéneos y catalizadores heterogéneos?

52. *a*) Por qué debe esperarse un incremento de temperatura al aumentar la velocidad de reacción inicial? *b*) ¿Por qué debe esperarse que una reacción en fase gaseosa sea más rápida que la misma reacción en fase sólida?

53. Suponga que la energía de activación de cierta reacción es de 173 kJ/mol y que las reacciones se inician con igual concentración inicial de reactivos. ¿Cuántas veces más rápida será la reacción que ocurre a 40 °C que la que tiene lugar a 10 °C?

54. ¿Cuál es la energía de activación de una reacción si se encuentra que su constante de velocidad se triplica cuando la temperatura aumenta de 600 K a 610 K?

55. En una reacción en fase gaseosa, $E_a = 103$ kJ/mol y la constante de velocidad es de $0.0850\ min^{-1}$ a 273 K. Calcule la constante de velocidad a 323 K.

56. La constante de velocidad de una reacción se triplica cuando la temperatura aumenta de 298 K a 308 K. Encuentre E_a.

57. La constante de velocidad de la descomposición del N_2O

$$2N_2O(g) \longrightarrow 2N_2(g) + O_2(g)$$

es de $2.6 \times 10^{-11}\ s^{-1}$ a 300 °C y de $2.1 \times 10^{-10}\ s^{-1}$ a 330 °C.
Calcule la energía de activación de esta reacción. Trace un diagrama de coordenada de reacción como el de la figura 16.10 y utilice −164.1 kJ/mol como ΔE_{rxn}.

58. En una reacción en particular, $\Delta E = 51.51$ kJ/mol, $k = 8.0 \times 10^{-7}\ s^{-1}$ a 0.0 °C y $k = 8.9 \times 10^{-4}\ s^{-1}$ a 50.0 °C. Trace un diagrama de coordenada de reacción igual al de la figura 16.10 de esta reacción.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

59. ▲ Se tienen los datos de la constante de velocidad en función de la temperatura de la reacción de intercambio

$$Mn(CO)_5(CH_3CN)^+ + NC_5H_5 \rightarrow Mn(CO)_5(NC_5H_5)^+ + CH_3CN$$

***T* (K)**	***k* (min^{-1})**
298	0.0409
305	0.0818
312	0.157

a) Calcule E_a a partir de una gráfica de log *k* en función de 1/*T*. *b*) Utilice la gráfica para predecir el valor de *k* a 308 K. *c*) ¿Cuál es el valor numérico del factor de frecuencia de colisión, *A*, de la ecuación de Arrhenius?

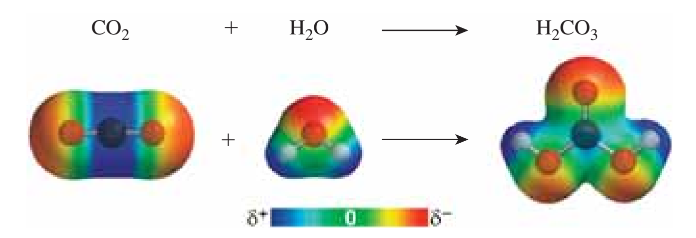
60. ▲ El reordenamiento del ciclopropano a propeno del ejercicio 38 se ha estudiado a varias temperaturas. Los siguientes valores de la constante de velocidad específica se determinaron por medios experimentales.

***T* (K)**	***k* (s^{-1})**
600	3.30×10^{-9}
650	2.19×10^{-7}
700	7.96×10^{-6}
750	1.80×10^{-4}
800	2.74×10^{-3}
850	3.04×10^{-2}
900	2.58×10^{-1}

a) A partir de la gráfica apropiada de estos datos, determine el valor de la energía de activación para esta reacción. *b*) Use la gráfica para estimar el valor de *k* a 500 K. *c*) Use la gráfica para estimar la temperatura a la que el valor de *k* puede ser igual a 5.00×10^{-5} s^{-1}.

61. Las reacciones biológicas casi siempre tienen lugar en presencia de enzimas como catalizadores. La enzima catalasa, que actúa sobre los peróxidos, reduce la E_a de la reacción de 72 kJ/mol (sin catalizador) a 28 kJ/mol (con catalizador). ¿En qué factor se incrementa la velocidad de reacción a la temperatura corporal normal, de 37.0 °C, para la misma concentración de reactivo (peróxido)? Considere que el factor de colisión, *A*, se mantiene constante.

62. ▲ La enzima anhidrasa carbónica cataliza la hidratación del dióxido de carbono.



Esta reacción participa en la transferencia de CO_2 de los tejidos a los pulmones vía el torrente sanguíneo. Una molécula de enzima hidrata 10^6 moléculas de CO_2 por segundo. ¿Cuántos gramos de CO_2 se hidratan en un minuto en 1 L con 1.0×10^{-6} *M* de enzima?

63. La reacción en fase gaseosa que aparece a continuación sigue una cinética de primer orden.

$$ClO_2F \longrightarrow ClOF + O$$

La energía de activación de esta reacción es de 186 kJ/mol. El valor de *k* a 322 °C es de 6.76×10^{-4} s^{-1}. *a*) ¿Cuál será el valor de *k* de esta reacción a 25 °C? *b*) ¿A qué temperatura tendrá esta reacción un valor de *k* de 3.00×10^{-2} s^{-1}?

64. La siguiente reacción en fase gaseosa es de primer orden.

$$N_2O_5 \longrightarrow NO_2 + NO_3$$

La energía de activación de esta reacción es de 88 kJ/mol. El valor de *k* a 0 °C es de 9.16×10^{-3} s^{-1}. *a*) ¿Cuál será el valor de *k* de esta reacción a temperatura ambiente, 25 °C? *b*) ¿A qué temperatura tendrá esta reacción un valor de *k* de 3.00×10^{-2} s^{-1}?

Mecanismos de reacción

65. Defina mecanismo de reacción. ¿Por qué se cree que las colisiones bimoleculares y los procesos de descomposición unimoleculares son importantes en casi todos los mecanismos de reacción?

66. Para la reacción

$$CH_3-C(CH_3)_2-Br + OH^- \longrightarrow CH_3-C(CH_3)_2-OH + Br^-$$

la ecuación de velocidad = $k[(CH_3)_3CBr]$. ¿Cuál de los siguientes mecanismos es consistente con la ley de velocidad?

a) $(CH_3)_3CBr \longrightarrow (CH_3)_3C^+ + Br^-$ lento
$(CH_3)_3C^+ + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH$ rápido

b) $(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_3COH + Br^-$

c) $(CH_3)_3CBr + OH^- \longrightarrow (CH_3)_2(CH_2)CBr^- + H_2O$ lento
$(CH_3)_2(CH_2)CBr^- \longrightarrow (CH_3)_2(CH_2)C + Br^-$ rápido
$(CH_3)_2(CH_2)C + H_2O \longrightarrow (CH_3)_3COH$ rápido

67. Escriba la reacción global y las expresiones de velocidad que corresponden a los siguientes mecanismos de reacción. No olvide eliminar los intermediarios de las respuestas:

a) $A + B \rightleftharpoons C + D$ (rápido, equilibrio)
$C + E \longrightarrow F$ (lento)

b) $A \rightleftharpoons B + C$ (rápido, equilibrio)
$C + D \rightleftharpoons E$ (rápido, equilibrio)
$E \longrightarrow F$ (lento)

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

68. Escriba la reacción global y las expresiones de velocidad que corresponden a los siguientes mecanismos de reacción. No olvide eliminar los intermediarios de las respuestas:

a)
$$2A + B \rightleftharpoons D \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$D + B \longrightarrow E + F \quad \text{(lento)}$$
$$F \longrightarrow G \quad \text{(rápido)}$$

b)
$$A + B \rightleftharpoons C \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$C + D \rightleftharpoons F \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$F \longrightarrow G \quad \text{(lento)}$$

69. El ozono, O_3, de la estratósfera puede descomponerse al reaccionar con el óxido de nitrógeno (por lo general llamado óxido nítrico), NO, que despiden los aviones a reacción que vuelan a gran altitud.

$$O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

La expresión de velocidad es: velocidad = $k[O_3][NO]$. ¿Cuáles de los siguientes mecanismos son coherentes con la expresión de velocidad observada?

a)
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_3 + O \quad \text{(lento)}$$
$$NO_3 + O \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(rápido)}$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(global)}$$

b)
$$NO + O_3 \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(lento) (un paso)}$$

c)
$$O_3 \longrightarrow O_2 + O \quad \text{(lento)}$$
$$O + NO \longrightarrow NO_2 \quad \text{(rápido)}$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(global)}$$

d)
$$NO \longrightarrow N + O \quad \text{(lento)}$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \quad \text{(rápido)}$$
$$O_2 + N \longrightarrow NO_2 \quad \text{(rápido)}$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(global)}$$

e)
$$NO \rightleftharpoons N + O \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \quad \text{(lento)}$$
$$O_2 + N \longrightarrow NO_2 \quad \text{(rápido)}$$
$$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2 \quad \text{(global)}$$

© Charles D. Winters

Muestra de NO_2

70. Un mecanismo que se propone para la descomposición del ozono, $2O_3 \longrightarrow 3O_2$ es

$$O_3 \rightleftharpoons O_2 + O \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$O + O_3 \longrightarrow 2O_2 \quad \text{(lento)}$$

Derive la ecuación de velocidad de la reacción neta.

71. En el capítulo se vio un mecanismo de la reacción en fase gaseosa

$$H_2 + I_2 \longrightarrow 2HI$$

a) Demuestre que este mecanismo predice la ley de velocidad correcta, velocidad = $k[H_2][I_2]$.

$$I_2 \rightleftharpoons 2I \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$I + H_2 \rightleftharpoons H_2I \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$H_2I + I \longrightarrow 2HI \quad \text{(lento)}$$

b) Identifique todos los intermediarios de reacción de este mecanismo propuesto.

72. ▲ El $N_2(g)$ cataliza la combinación de átomos de Cl. Se sugiere el siguiente mecanismo.

$$N_2 + Cl \rightleftharpoons N_2Cl \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$N_2Cl + Cl \longrightarrow Cl_2 + N_2 \quad \text{(lento)}$$

a) Identifique todos los intermediarios de reacción de este mecanismo propuesto. *b*) ¿Es este mecanismo coherente con la ley de velocidad experimental, velocidad = $k[N_2][Cl]^2$?

73. En la sección 16.7 se estudió la reacción entre el NO y el Br_2. También se propuso el siguiente mecanismo.

$$2NO \rightleftharpoons N_2O_2 \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$N_2O_2 + Br_2 \longrightarrow 2NOBr \quad \text{(lento)}$$

¿Es este mecanismo consistente con la observación de que la reacción es de segundo orden en NO y de primer orden en Br_2?

74. ▲ Se propuso el siguiente mecanismo para la reacción entre H_2 y CO para producir formaldehído, H_2CO.

$$H_2 \rightleftharpoons 2H \quad \text{(rápido, equilibrio)}$$
$$H + CO \longrightarrow HCO \quad \text{(lento)}$$
$$H + HCO \longrightarrow H_2CO \quad \text{(rápido)}$$

a) Escriba la ecuación balanceada de la reacción global. *b*) Se encuentra que la dependencia de la velocidad observada es de ½ orden respecto del H_2 y de primer orden respecto del CO. ¿El mecanismo de reacción propuesto es coherente con la dependencia de la velocidad observada?

75. La reacción entre dióxido de nitrógeno y ozono,

$$2NO_2 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$$

se estudió a 231 K. La ecuación de velocidad experimental es: velocidad = $k[NO_2][O_3]$. *a*) ¿Cuál es el orden de la reacción? *b*) ¿Es alguno de los mecanismos propuestos cohe-

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

rente con los datos cinéticos dados? Indique cómo llega a la respuesta.

a) $NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$ (rápido, equilibrio)
$N_2O_4 + O_3 \longrightarrow N_2O_5 + O_2$ (lento)

b) $NO_2 + O_3 \longrightarrow NO_3 + O_2$ (lento)
$NO_3 + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$ (rápido)

Ejercicios mixtos

76. *a*) ¿Qué es el estado de transición en un mecanismo de reacción? *b*) ¿Existe relación entre los conceptos energía de activación y estado de transición? Explique. c) ¿De qué manera la energía de activación afecta a la velocidad de reacción?

77. Use la reacción y datos del ejercicio 63. Suponga que se comienza con 2.80 mol de ClO_2F en un recipiente de 3.00 L. *a*) ¿Cuántas moles de ClO_2F quedan luego de 2.00 min a 25 °C? *b*) ¿Cuánto tiempo tarda en descomponerse el 99.0% del ClO_2F a 25 °C?

78. Use la reacción y los datos del ejercicio 64. Suponga que comenzamos con 2.80 mol de N_2O_5 en un recipiente de 3.00 L. *a*) ¿Cuántas moles de N_2O_5 quedan luego de 2.00 min a 25 °C? *b*) ¿Cuánto tiempo tarda en descomponerse el 99.0% del N_2O_5 a 25 °C?

79. La descomposición del éter dimetílico gaseoso

$$CH_3OCH_3 \longrightarrow CH_4 + CO + H_2$$

sigue una cinética de primer orden. Su vida media es de 25.0 min a 500 °C. *a*) Si se comienza con 12.00 g de éter dimetílico a 500 °C, ¿cuántos gramos quedarán luego de 150 min? *b*) En la parte *a*), ¿cuántos gramos quedarán después de 180 min? *c*) En la parte *b*), ¿qué fracción permanece y qué fracción reacciona? *d*) Calcule el tiempo, en minutos, que se necesita para que 24.0 mg de éter dimetílico se reduzcan a 2.40 mg.

80. La velocidad de la reacción hemoglobina(Hb)-monóxido de carbono,

$$4Hb + 3CO \longrightarrow Hb_4(CO)_3$$

se estudió a 20 °C. Las concentraciones se expresan en micromoles por litro (µmol/L).

Concentración (µmol/L)		
[Hb]	[CO]	Velocidad de desaparición de Hb ($\mu mol \cdot L^{-1} \cdot s^{-1}$)
3.36	1.00	0.941
6.72	1.00	1.88
6.72	3.00	5.64

a) Escriba la ecuación de velocidad para la reacción.
b) Calcule la constante de velocidad de la reacción.
c) Calcule la velocidad en el instante cuando [Hb] = 1.50 y [CO] = 0.600 µmol/L.

81. ¿De qué manera una enzima modifica la velocidad con que una reacción alcanza el equilibrio? ¿Puede una enzima cambiar las concentraciones al equilibrio finales? Explique.

Ejercicios conceptuales

82. Algunas reacciones ocurren más rápido que otras debido a las diferencias entre la forma de los reactivos; utilice la teoría de las colisiones para explicar estas observaciones.

83. ¿Por qué es posible que dos moléculas de reactivo entren en colisión con la orientación correcta y aun así no reaccionen?

84. Escriba la ecuación iónica neta de la siguiente reacción. Elabore un diagrama de energía potencial, igual al de la figura 16.10, de esta reacción.

$$HCl(ac) + NaOH(ac) \longrightarrow NaCl(ac) + H2O(\ell)$$

85. Partiendo con sólo dos moléculas de cada reactivo en una reacción que es de primer orden respecto de cada reactivo, demuestre de qué manera la teoría de las colisiones predice que la velocidad de reacción se duplica si se aumenta al doble la cantidad de cada reactivo.

86. En un libro de química elemental se lee la siguiente oración: "El dioxígeno reacciona consigo mismo para formar trioxígeno, ozono, según la reacción, $3O_2 \longrightarrow 2O_3$". Como estudiante de química, ¿qué escribiría para criticar esta oración?

87. Una corriente de H_2 gaseoso se dirige sobre polvo muy fino de platino expuesto al aire. El metal de inmediato resplandece al rojo blanco y sigue así mientras la corriente de H_2 continúa. Explique.

88. ¿Es la energía de activación de una reacción esperada más alta o más baja cuando los mismos reactivos están en fase gaseosa o cuando están en estado líquido o sólido? Explique.

89. Elabore un diagrama como el de la figura 16.10a. *a*) Escriba una ecuación genérica que pueda tener este diagrama de energía potencial. *b*) ¿Es la reacción endotérmica o exotérmica? *c*) Señale la energía de activación. ¿Es igual a la diferencia entre qué dos puntos de su diagrama?

90. Elabore un diagrama como el de la figura 16.10b. *a*) Escriba una ecuación genérica que pueda tener este diagrama de energía potencial. *b*) ¿Es la reacción endotérmica o exotérmica? *c*) Señale la energía de activación. ¿Es igual a la diferencia entre qué dos puntos de su diagrama?

91. En 1946, M. Grant y V. E. Kinsey informaron sobre la velocidad de hidrólisis del disulfuro (2 cloroetil) [$(ClCH_2CH_2)_2S$, comúnmente conocido como gas mostaza] en solución acuosa:

$$(ClCH_2CH_2)_2S + H_2O \longrightarrow ClCH_2CH_2SCH_2CH_2OH + H^+ + Cl^-$$

¿Cuáles son algunas de las cantidades que deberían medirse para observar la velocidad de esta reacción?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

92. Cuando el vinagre (5% ácido acético) se agrega a un bicarbonato sódico sólido (carbonato de hidrogeno de sodio), reacciona para producir acetato de sodio, agua y dióxido de carbono gaseoso:

$$CH_3COOH(ac) + NaHCO_3(s) \longrightarrow NaCH_3COO(ac) + H_20(\ell) + CO_2(g)$$

Mencione cuatro maneras con las cuales la velocidad de esta reacción se puede incrementar.

93. De acuerdo con la teoría de la colisión, la velocidad de una reacción se puede expresar como el producto de tres factores:

velocidad = frecuencia de la colisión × factor de la energía × factor de probabilidad

velocidad	número de colisiones efectivas por unidad de volumen por unidad de tiempo
frecuencia de la colisión	número total de colisiones por unidad de volumen por unidad de tiempo
factor de energía	fracción de las colisiones con energía suficiente
factor de probabilidad	fracción de las colisiones con orientación adecuada

¿Cuál de estos tres factores se ve más afectado por cada uno de los siguientes cambios en las condiciones de la reacción o en las sustancias reactivas? Aumentar la temperatura; cambiar a una sustancia similar, que podría ser una molécula más grande y pesada; cortar en piezas mucho más pequeñas un gran sólido; añadir un catalizador; diluir una solución; aumentar la presión de un gas.

94. A continuación se enlistan las ecuaciones y las expresiones de la ley de velocidad para la descomposición de la fase gaseosa de tres compuestos: N_2O_5, NO_2 y NH_3.

Reacción	Ley de velocidad
$2N_2O_5(g) \longrightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$	velocidad = $k[N_2O_5]$
$2NO_2(g) \longrightarrow 2NO(g) + O_2(g)$	velocidad = $k[NO_2]^2$
$2NH_3(g) \xrightarrow{Pt} N_2(g) + 3H_2(g)$	velocidad = $k[NH_3]^2$

Cada componente comienza con una concentración inicial de 0.80 *M* a las 8:00 a.m. y con una primer vida media de 21 minutos. ¿A qué hora la concentración de cada compuesto inicial será de 0.40 *M*, 0.20 *M* y 0.10 *M*?

Construyendo su conocimiento

95. En un libro de cocina aparece la siguiente explicación sobre el funcionamiento de una olla de presión: "Hervir agua en presencia de aire nunca puede producir una temperatura mayor que 100 °C, no importa qué tan alta sea la fuente de calor; sin embargo, en una olla de presión, el aire se saca primero y por eso el agua hirviendo se mantiene a temperatura elevada". Apoye o critique esta explicación.

96. ▲ En un libro de cocina se dan las siguientes instrucciones generales para el uso de una olla de presión. "Para vegetales al vapor, el tiempo de cocción a una presión manométrica de 15 libras por pulgada cuadrada (psi) es igual a 1/3 de la presión atmosférica". Recuerde que la presión manométrica se mide respecto de la presión atmosférica externa, que es de 15 psi al nivel del mar. Con esta información, estime la energía de activación para cocinar vegetales al vapor. (*Sugerencia*: la ecuación de Clausius-Clapeyron puede ayudarle.)

97. En casi todas las reacciones donde intervienen enzimas, la velocidad de formación del producto en función de la concentración de los reactivos aumenta a medida que crece la concentración de los reactivos hasta que se obtiene un valor máximo, luego del cual un incremento más no produce un aumento de la velocidad. Utilice una descripción como la de la figura 16.19 para describir cómo la reacción puede ser de primer orden respecto del sustrato, pero que también la cantidad de enzima puede ser un factor determinante.

98. Mediante el mecanismo y los valores de energía relativa que se muestran en la figura 16.12, dibuje fórmulas de Lewis que ilustren las especies que probablemente estén presentes en cada pico y cada valle de la representación gráfica de la figura 16.12. (*Sugerencia*: puede ser necesario que indique algunos enlaces cuando se debilitan, se alargan, mientras se están formando, y así sucesivamente.)

99. La energía de activación de la reacción

$$2HI(g) \longrightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

es de 179 kJ/mol. Con base en la figura 16.12, construya un diagrama de esta reacción de múltiples pasos. (*Sugerencia*: Calcule ΔH^0 utilizando los valores del apéndice K. ¿Qué comparación puede hacerse de los valores de ΔH^0 y ΔE de esta reacción?) Indique los valores de energía si se conocen.

100. ▲ La energía de activación de la reacción entre O_3 y NO es de 9.6 kJ/mol.

$$O_3(g) + NO(g) \longrightarrow NO_2(g) + O_2(g)$$

a) Utilice las magnitudes termodinámicas del apéndice K para calcular ΔH^0 de esta reacción. *b*) Elabore una gráfica de la energía de activación de esta reacción semejante a la de la figura 16.10. (*Sugerencia*: ¿Qué comparación puede hacerse de los valores de ΔH^0 y ΔE^0 de esta reacción?)

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

101. Vaya a **http://en.wikipedia.org/wiki/Arrhenius_equation** u otro sitio web para buscar información sobre la ecuación de Arrhenius. En una reacción en particular, ¿cómo puede determinarse el valor de *A* de la ecuación de Arrhenius de esa reacción?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

102. Vaya a **http://www.chemguide.co.uk/physical/basicrates/arrhenius.html** u otro sitio web y busque información sobre la ecuación de Arrhenius. Describa una reacción que encuentre en este sitio y que siga un mecanismo de primer orden.

103. Utilice un *Manual de química y física* o un sitio web para buscar información sobre cinética, factores de conversión o constantes de velocidad. ¿Cuáles de las unidades de una reacción de segundo orden son equivalentes a las unidades que se emplean en este libro?

104. Entre 1957 y 1990, de acuerdo con la NASA, la cantidad promedio de ozono en la estratósfera disminuyó de 320 a 130 unidades Dobson (medida de densidad). En un cálculo muy obtuso, la caída porcentual anual durante este período se puede calcular como la cantidad [(320-130) / 320] dividida entre [1990-1957]. Las estadísticas de los CDC 2007 muestran que 58.094 estadounidenses fueron diagnosticados con melanomas de la piel precancerosas ese año. Si la caída porcentual anual de la concentración de ozono calculado anteriormente se mantuvo estable, ¿cuántos nuevos casos adicionales de cáncer de piel en los Estados Unidos se han dado para el año 2008 como resultado de este descenso?

105. Antes de finales de 1920 (cuando se inventó el Freón), los refrigeradores domésticos comúnmente funcionaron con amoniaco (NH_3) o con gases de dióxido de azufre (SO_2). Si usted no está familiarizado con ellos, haga una búsqueda rápida sobre los riesgos para la seguridad de estos compuestos. ¿Preferiría tener uno de estos viejos aparatos en su cocina o una nevera con CFC? ¿Su elección causa conflicto entre lo que es mejor para el medio ambiente inmediato y lo que es mejor para el medio ambiente mundial?

106. Otro hidrocarburo fluorado vendido por DuPont es un producto común. Probablemente usted lo tenga en su hogar. ¿Qué es? (*Sugerencia*: No podrá pegársele.)

Equilibrio químico

© littlewormy/Shutterstock.com

El equilibrio químico desempeña un rol importante en la operación de plantas químicas donde los fabricantes desean optimizar la cantidad de producto. Esto puede hacerse mediante el ajuste de las condiciones de reacción como temperatura, presión y concentración de los reactivos utilizados, todos ellos factores determinantes que afectan el equilibrio químico.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Explicar las ideas básicas del equilibrio químico
- Explicar qué es una constante de equilibrio y lo que indica
- Explicar qué es un cociente de reacción y lo que indica
- Emplear las constantes de equilibrio para describir los sistemas en equilibrio
- Identificar los factores que afectan el equilibrio y predecir los efectos resultantes
- Utilizar la constante de equilibrio expresada en términos de presiones parciales (K_P) y relacionar K_P con K_c
- Describir los equilibrios heterogéneos y escribir su constante de equilibrio
- Utilizar las relaciones entre la termodinámica y el equilibrio
- Estimar la constante de equilibrio a temperaturas diferentes

17.1 Conceptos básicos

Las reacciones químicas que pueden ocurrir en cualquier dirección reciben el nombre de **reacciones reversibles.** Casi ninguna llega a ser completa; esto es, aunque los reactivos se mezclen en cantidades estequiométricas, no se convierten por completo en productos.

En términos generales, las reacciones reversibles pueden representarse como sigue, donde las letras mayúsculas representan fórmulas y las minúsculas, los coeficientes estequiométricos de la ecuación balanceada.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

La flecha doble ($\rightleftharpoons$) indica que la reacción es reversible, es decir, que tanto la reacción directa como la reacción inversa ocurren de manera simultánea. En el estudio del equilibrio químico, las sustancias que aparecen a la izquierda de la ecuación balanceada se llaman "reactivos" y las que se encuentran a la derecha de la flecha, "productos"; en efecto, la reacción puede proceder en *cualquier dirección*. Cuando A y B reaccionan para formar C y D con la *misma rapidez* con la que C y D reaccionan para formar A y B, el sistema se encuentra en *equilibrio*.

Hay **equilibrio químico** cuando dos reacciones opuestas ocurren de manera simultánea a la misma velocidad.

► La naturaleza dinámica del equilibrio químico puede demostrarse por medios experimentales mediante la inserción de átomos radiactivos en un pequeño porcentaje de las moléculas de los reactivos o productos. Aun cuando la mezcla inicial esté en equilibrio, los átomos radiactivos con el tiempo aparecerán tanto en los reactivos como en las moléculas de los productos.

ANALICE

En el capítulo 7, la línea sencilla con una flecha en cada extremo ↔ se introdujo como una forma para indicar la resonancia; ésta no se emplea para indicar que una reacción es reversible y la flecha doble se usa para indicar una reacción reversible o un equilibrio.

Los equilibrios químicos son **equilibrios dinámicos**; es decir, las moléculas individuales reaccionan en forma continua, aunque no cambie la composición global de la mezcla de reacción. En un sistema en equilibrio, se dice que el equilibrio está desplazado hacia la derecha si hay más de C y D que de A y B (es favorable a la formación de productos) y que está desplazado hacia la izquierda si más de A y B está presente (es favorable a la formación de reactivos).

Considere el caso en el cual todos los coeficientes de la ecuación de una reacción son 1. Cuando las sustancias A y B reaccionan, la velocidad de la reacción directa disminuye a medida que pasa el tiempo debido a que decrece la concentración de A y B.

$$A + B \longrightarrow C + D \qquad 1)$$

Conforme aumenta la concentración de C y D, éstas comienzan a formar de nuevo A y B.

$$C + D \longrightarrow A + B \qquad 2)$$

A medida que se forman más moléculas de C y D, pueden reaccionar más y, por lo tanto, la velocidad de reacción entre C y D aumenta con el tiempo; finalmente, las dos reacciones tienen lugar a la misma velocidad y el sistema se encuentra en equilibrio (figura 17.1).

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

Si la reacción se inicia sólo con la presencia de C y D, la velocidad de reacción 2) disminuye con el tiempo y la velocidad de reacción 1) se incrementa con el tiempo hasta que las dos velocidades son iguales.

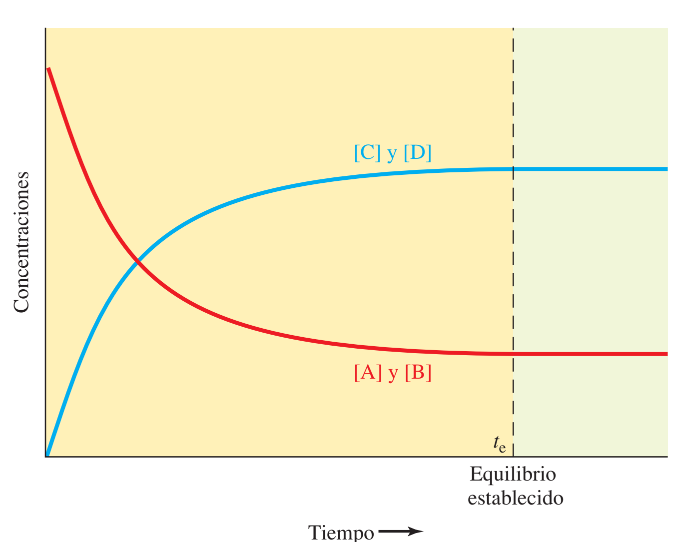


Figura 17.1 Variación de la concentración de las especies presentes en el sistema A + B $\rightleftharpoons$ C + D conforme se alcanza el equilibrio. El proceso se inicia con concentraciones iguales sólo de A y B. En esta reacción, la formación de productos es favorable y, como se verá, esto corresponde a un valor de la constante de equilibrio mayor que 1. Los corchetes, [ ], representan a la concentración, en moles por litro, de las especies que se encuentran dentro de ellos; el eje del tiempo puede estar en cualquier unidad conveniente —segundos, minutos, horas, y así sucesivamente.

▶ Ya sea que una reacción haya o no alcanzado el equilibrio, los químicos suelen utilizar una sola flecha de reacción como atajo:

$$A + B \rightarrow C + D$$

Una sola flecha de reacción no necesariamente significa que la reacción no esté en equilibrio o que se dirija a los productos de manera completa. En este texto se tiene cuidado en mostrar las flechas de equilibrio $\rightleftharpoons$ cuando queremos hacer hincapié en una reacción en equilibrio, como en los capítulos 17 a 20.

Sistema SO_2—O_2—SO_3

Considere la reacción reversible del dióxido de azufre con oxígeno para formar trióxido de azufre a 1500 K.

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g)$$

Suponga que en un recipiente cerrado de 1.00 litro se inyectaron 0.400 mol de SO_2 y 0.200 mol de O_2. Cuando se estableció el equilibrio (al tiempo t_e, figura 17.2a), se encontró que se había formado 0.056 mol de SO_3 y que quedaron sin reaccionar 0.344 mol de SO_2 y 0.172 mol de O_2. En el equilibrio, la cantidad de producto no aumenta, aunque la reacción continúe por más tiempo. Estos cambios se compendian en el resumen de la reacción siguiente, donde se usan unidades de molaridad, en lugar de moles. (En este caso son numéricamente iguales debido a que el recipiente de reacción es de 1.00 L). Los cambios debidos a la reacción se representan mediante los *cambios* de concentración.

▶ Los números de esta explicación se determinaron por medio de experimentos.

▶ Esta forma de presentación recibe el nombre de *resumen de la reacción*. Se ha utilizado esta descripción en el capítulo 11 (ejemplos 11.1 y 11.2) y en el capítulo 14 (ejemplo 14.12). La proporción en la línea "cambio debido a rxn" se determina por medio de los coeficientes de la ecuación balanceada.

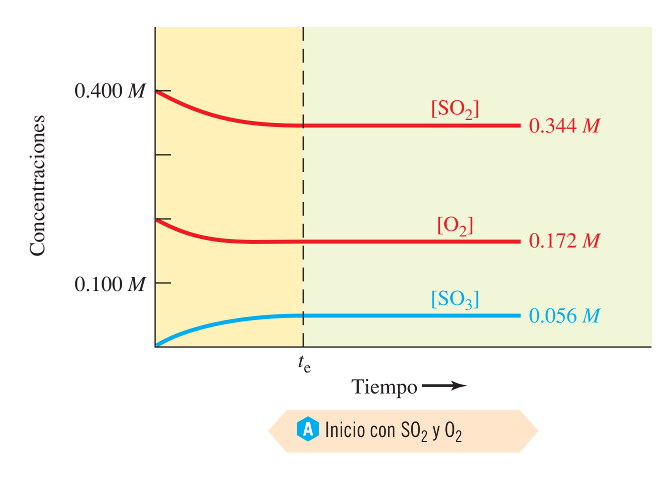
	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
conc. inicial	0.400 *M*		0.200 *M*		0
cambio debido a rxn	−0.056 *M*		−0.028 *M*		+0.056 *M*
conc. al equilibrio	0.344 *M*		0.172 *M*		0.056 *M*

En un experimento semejante, sólo se introdujo 0.500 mol de SO_3 en un recipiente de 1.00 L. Esta vez, la reacción procede de *derecha a izquierda* tal como está escrita la ecuación. Los *cambios de concentración* guardan la misma proporción 2:1:2 que en el caso anterior, como lo requieren los coeficientes de la ecuación balanceada; el tiempo que se requiere para alcanzar el equilibrio puede ser más largo o más corto. Cuando se estableció el equilibrio (al tiempo t_e, figura 17.2b), estaban presentes 0.076 mol de SO_3, 0.212 mol de O_2 y 0.424 mol de SO_2. Estas cantidades de equilibrio difieren de las del caso previo, pero están relacionadas en forma importante, como se verá en la sección siguiente.

	$2SO_2(g)$	+	$O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
concentración inicial	0		0		0.500 *M*
cambio debido a rxn	+0.424 *M*		+0.212 *M*		−0.424 *M*
conc. al equilibrio	0.424 *M*		0.212 *M*		0.076 *M*

Los resultados de estos experimentos se resumen en la tabla siguiente y en la figura 17.2.

	Concentraciones iniciales			**Concentraciones en equilibrio**		
	[SO_2]	**[O_2]**	**[SO_3]**	**[SO_2]**	**[O_2]**	**[SO_3]**
Experimento 1	0.400 *M*	0.200 *M*	0 *M*	0.344 *M*	0.172 *M*	0.056 *M*
Experimento 2	0 *M*	0 *M*	0.500 *M*	0.424 *M*	0.212 *M*	0.076 *M*



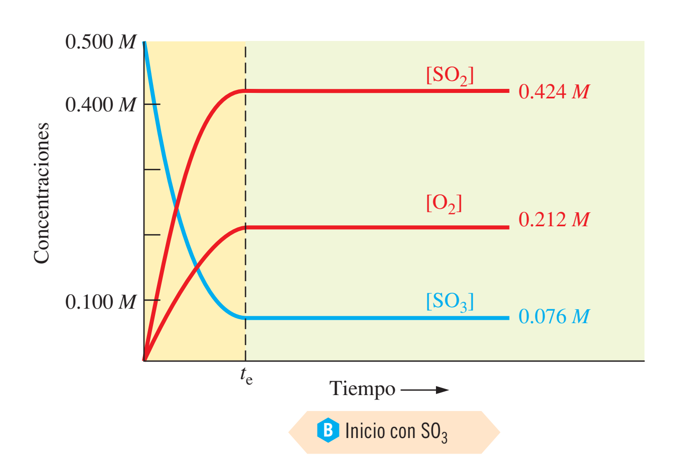


Figura 17.2 Establecimiento del equilibrio en el sistema $2SO_2 + O_2 \rightleftharpoons 2SO_3$. *a)* Inicio con cantidades estequiométricas de SO_2 y O_2 pero sin SO_3. *b)* Inicio con SO_3, pero sin SO_2 u O_2. Ocurren cambios de concentración más grandes para establecer el equilibrio cuando se parte con SO_3 que cuando se parte con SO_2 y O_2. En el equilibrio se favorece la formación de SO_2 y O_2.

17.2 Constante de equilibrio

Suponga que ocurre una reacción reversible en una reacción elemental de una sola etapa:

$$2A + B \rightleftharpoons A_2B$$

ANALICE

Recuerde que en las reacciones *elementales* (o fundamentales), los coeficientes corresponden al orden de la concentración de reactivos y productos.

La velocidad de la reacción directa es: velocidad$_d$ = $k_d[A]^2[B]$; la velocidad de la reacción inversa es: velocidad$_i$ = $k_i[A_2B]$. En estas expresiones, k_d y k_i son las *constantes de velocidad específicas* de las reacciones directa e inversa, respectivamente. Por definición, las dos velocidades son iguales *en el equilibrio* (velocidad$_d$ = velocidad$_i$). Por lo tanto, puede escribirse

$$k_d[A]^2[B] = k_i[A_2B] \qquad \text{(en equilibrio)}$$

Si se dividen ambos miembros entre k_i y $[A]^2[B]$ se obtiene

$$\frac{k_d}{k_i} = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]}$$

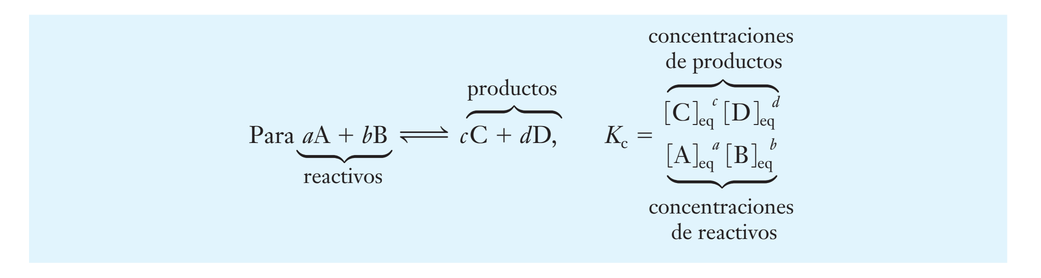
A cualquier temperatura específica, tanto k_d como k_i son constantes, de modo que k_d/k_i también es una constante.

Esta relación recibe un nombre y un símbolo especiales, *constante de equilibrio*, $\boldsymbol{K_c}$, o simplemente $\boldsymbol{K}$:

► El subíndice c se refiere a concentración. En esta expresión los corchetes, [ ], indican concentración al *equilibrio* en moles por litro.

$$K_c = \frac{[A_2B]}{[A]^2[B]} \qquad \text{(en equilibrio)}$$

Aun cuando la reacción global ocurriera a través de un mecanismo de etapas múltiples, puede demostrarse que la constante de equilibrio es el producto y proporción de las constantes de velocidad de cada etapa del mecanismo. Sin tomar en cuenta el mecanismo mediante el cual tenga lugar esta reacción, las concentraciones de los intermediarios de la reacción se cancelan y la constante de equilibrio tiene la misma forma. En términos generales, la constante de equilibrio de una reacción siempre puede escribirse como sigue:



$$\text{Para } \underbrace{aA + bB}_{\text{reactivos}} \rightleftharpoons \overbrace{cC + dD}^{\text{productos}}, \qquad K_c = \frac{\overbrace{[C]_{eq}^{\,c}[D]_{eq}^{\,d}}^{\text{concentraciones de productos}}}{\underbrace{[A]_{eq}^{\,a}[B]_{eq}^{\,b}}_{\text{concentraciones de reactivos}}}$$

La **constante de equilibrio**, K_c, se define como el producto de *la concentración al equilibrio* (en moles por litro) de los productos, cada cual elevado a la potencia que corresponde a su coeficiente en la ecuación balanceada, dividido entre el producto de *la concentración al equilibrio* (en moles por litro) de los reactivos, cada cual elevado a la potencia que corresponde a su coeficiente en la ecuación balanceada.

▶ Moles por litro siempre se referirá a la molaridad (*M*) o concentración molar.

El equilibrio constante, K_c, sólo puede ser resultado de experimentos o a partir de datos termodinámicos (consulte la sección 17.12). Algunas expresiones de constantes de equilibrio y su valor numérico a 25 °C son

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad K_c = \frac{[NO]^2}{[N_2][O_2]} = 4.5 \times 10^{-31}$$

$$CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + HCl(g) \qquad K_c = \frac{[CH_3Cl][HCl]}{[CH_4][Cl_2]} = 1.2 \times 10^{18}$$

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 3.6 \times 10^{8}$$

▶ Resulta conveniente hacer énfasis en que las concentraciones de la expresión de la constante de equilibrio son las del equilibrio.

Recuerde que los cálculos con valores de K_c comprenden los *valores de equilibrio* de las concentraciones. La definición termodinámica de la constante de equilibrio comprende actividades, en lugar de concentraciones. La **actividad** de un componente de una mezcla ideal es la relación entre su concentración o presión parcial y una concentración (1 *M* para soluciones) o una presión (1 atm para gases) estándar. Por el momento, la actividad de cada especie se considerará como una magnitud adimensional cuyo valor numérico puede determinarse como sigue.

1. Para un líquido puro o sólido puro, la actividad se toma como 1 (por definición).
2. Para los componentes de soluciones ideales, la actividad de cada componente corresponde a la relación entre su concentración molar y una concentración estándar de 1 *M*, de modo que las unidades se cancelan.
3. Para los gases de una mezcla ideal, la actividad de cada componente corresponde a la relación entre su presión parcial y una presión estándar de 1 atm; de nuevo, las unidades se cancelan.

▶ Puede pensar la actividad como la concentración molar de un componente de una solución o la presión parcial de un gas con las unidades omitidas.

Debido a que se usan actividades, *la constante de equilibrio no tiene unidades; los valores que se usan en K_c son numéricamente iguales a las concentraciones molares, pero son adimensionales*; esto es, no tienen unidades. En este libro, los cálculos que se han incluido siempre llevan unidades junto con el valor numérico. Los cálculos que corresponden al equilibrio suelen efectuarse sin unidades, y en este libro se seguirá esta práctica.

La magnitud de K_c es una medida del grado al que ocurre una reacción. En cualquier ecuación química balanceada, el valor de K_c

1. es constante a una temperatura dada,
2. cambia si la temperatura cambia,
3. no depende de las concentraciones iniciales.

Estas tres ideas son muy importantes.

Un valor de K_c *mucho* mayor que 1 indica que las "concentraciones del numerador" (productos) son mucho más grandes que las "concentraciones del denominador" (reactivos), lo cual significa que en el equilibrio casi todos los reactivos se convirtieron en productos. Por ejemplo, la reacción que se mostró antes, $CH_4(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons CH_3Cl(g) + HCl(g)$, es casi completa; en el capítulo 15 a ésta se le designó como espontánea o aquella que "favorece la formación de productos". Por otra parte, si K_c es muy pequeña, el equilibrio se establece cuando casi todos los reactivos se mantienen sin reaccionar y sólo se forman cantidades pequeñas de productos. La reacción $N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$ que se mostró llega al equilibrio con sólo una cantidad diminuta de NO presente. Al principio de este capítulo y en el capítulo 15, a esta reacción se le designó como no espontánea o aquella que "favorece la formación de reactivos".

► En la expresión K_c, la potencia para cada reactivo y producto es igual a su coeficiente en la ecuación química balanceada. Recuerde, sin embargo, que los sólidos y líquidos puros tienen actividades = 1 y no aparecen en la expresión de equilibrio.

En una reacción química dada a una temperatura específica, el producto de la concentración de los productos formados por la reacción, cada cual elevado a la potencia adecuada, dividido entre el producto de la concentración de los reactivos, cada cual elevado a la potencia adecuada, siempre tiene el mismo valor, es decir, K_c. Esto *no* significa que las concentraciones al equilibrio individuales de una reacción dada sean siempre iguales, sino que esta combinación numérica en particular de sus valores es constante (K_c).

Considere de nuevo el equilibrio SO_2—O_2—SO_3 que se describió en la sección 17.1. Pueden utilizarse las concentraciones al *equilibrio* de cualquier experimento para calcular el valor de la constante de equilibrio de esta reacción a 1500 K.

Del experimento 1:	$2SO_2(g)$	+ $O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
concentración al equilibrio	0.344 M	0.172 M		0.056 M

Sustituyendo los valores numéricos (sin unidades) en la expresión de equilibrio se obtiene el valor de la constante de equilibrio.

$$K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = \frac{(0.056)^2}{(0.344)^2(0.172)} = 0.15$$

De manera alternativa,

Del experimento 2:	$2SO_2(g)$	+ $O_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2SO_3(g)$
conc. en equilibrio	0.424 M	0.212 M		0.076 M

$$K_c = \frac{(0.076)^2}{(0.424)^2(0.212)} = 0.15$$

No importa con qué concentraciones de reactivos y productos se comience, las concentraciones al *equilibrio* resultantes de esta reacción reversible a 1500 K siempre darán el mismo valor de K_c: 0.15.

Para la reacción reversible *tal como está* escrita con SO_2 y O_2 como reactivos y SO_3 como producto, K_c es de 0.15 a 1500 K.

Ejemplo 17.1 Cálculo de K_c

En un recipiente vacío de 5.00 L, se coloca cierta cantidad de hidrógeno y nitrógeno a 500 °C. Cuando se estableció el equilibrio, estaban presentes 3.01 mol de N_2, 2.10 mol de H_2 y 0.565 mol de NH_3. Evalúe K_c de la reacción siguiente a 500 °C.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Estrategia

Las *concentraciones al equilibrio* se obtienen dividiendo las moles de cada reactivo y producto entre el volumen, 5.00 L. A continuación, estas concentraciones al equilibrio se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio.

Respuesta

Las concentraciones al equilibrio son

$$[N_2] = 3.01 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.602\ M$$
$$[H_2] = 2.10 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.420\ M$$
$$[NH_3] = 0.565 \text{ mol}/5.00 \text{ L} = 0.113\ M$$

Estos valores numéricos se sustituyen en la expresión de K_c.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{(0.113)^2}{(0.602)(0.420)^3} = 0.286$$

Por lo tanto, para la reacción de N_2 e H_2 para dar NH_3 a 500 °C, puede escribirse

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 0.286$$

► Recuerde que en las concentraciones de K_c los cálculos son valores de equilibrio de concentración molar. Sin embargo, como se deberían usar actividades sin unidades, no utilizamos unidades de concentración en los cálculos.

El valor de K_c del ejemplo 17.1 es bastante diferente del que se dio con anterioridad para la misma reacción a 25 °C. En esta reacción se favorece la reacción directa (formación de productos) ($K_c = 3.6 \times 10^8$ a 25 °C) a menor temperatura, en tanto que la que favorece a la reacción inversa es a mayor temperatura (K_c = 0.286 a 500 °C). Recuerde que en el capítulo 16 la constante de velocidad, *k*, en cualquier reacción se incrementa conforme la temperatura aumenta. Sin embargo, el valor de K_c de diversas reacciones responde de manera diferente a los cambios de la temperatura; en algunas reacciones, K_c aumenta conforme la temperatura se incrementa, mientras que en otras K_c disminuye conforme la temperatura aumenta. Esto se revisará en más detalle en las secciones 17.6 y 17.13.

ANALICE

El valor pequeño de K_c, indica que el equilibrio queda a la izquierda, esto es, la reacción *directa* es no espontánea (favorece la formación de reactivos).

Ejemplo 17.2 Cálculo de K_c

En un recipiente de 2.00 L, se colocan 10.0 mol de N_2O a cierta temperatura, donde se descompone según la reacción

$$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$$

En el equilibrio, quedan 2.20 mol de N_2O. Calcule el valor de K_c de esta reacción.

Estrategia

Todas las concentraciones se expresan en moles por litro. La proporción molar de la ecuación química balanceada permite obtener los *cambios* de concentración de las otras sustancias que intervienen en la reacción. El resumen de la reacción se emplea para determinar las concentraciones al equilibrio para utilizarlas en la expresión de K_c.

Respuesta

En el equilibrio quedan 2.20 mol de N_2O, de modo que

$$\underline{?}\text{ mol de } N_2O \text{ que reacciona} = 10.00 \text{ mol de } N_2O \text{ inicial} - 2.20 \text{ mol de } N_2O \text{ restante}$$
$$= 7.80 \text{ mol de } N_2O \text{ que reacciona}$$

La $[N_2O]$ inicial = (10.00 mol)/(2.00 L) = 5.00 *M*; la concentración de N_2O que reacciona es (7.80 mol)/(2.00 L) = 3.90 *M*. De la ecuación química balanceada, cada 2 mol de N_2O que reaccionan producen 2 mol de N_2 y 1 mol de O_2, o una proporción de la reacción de

$$1 \text{ mol de } N_2O \text{ que reacciona: } 1 \text{ mol de } N_2 \text{ que se forma} : \tfrac{1}{2} \text{ mol de } O_2 \text{ que se forma}$$

Ahora puede escribirse el resumen de la reacción.

	$2N_2O(g)$	$\rightleftharpoons$	$2N_2(g)$	+	$O_2(g)$
inicial	5.00 *M*		0		0
cambio debido a rxn	−3.90 *M*		+3.90 *M*		$+\frac{1}{2}(3.90)$ = 1.95 *M*
equilibrio	1.10 *M*		3.90 *M*		1.95 *M*

Estas concentraciones al equilibrio se sustituyen en la expresión de la constante de equilibrio y se evalúa K_c.

$$K_c = \frac{[N_2]^2[O_2]}{[N_2O]^2} = \frac{(3.90)^2(1.95)}{(1.10)^2} = 24.5$$

Ahora debe resolver los ejercicios 24 y 28.

ANALICE

Recuerde que las concentraciones aparecen sin unidades en cálculos de equilibrio.

17.3 Variación de K_c con la forma de la ecuación balanceada

El valor de K_c depende de la forma en que se escriba la ecuación balanceada de la reacción. La ecuación de la reacción de SO_2 y O_2 para dar SO_3 y su constante de equilibrio se escribieron como

$$2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \quad \text{y} \quad K_c = \frac{[SO_3]^2}{[SO_2]^2[O_2]} = 0.15$$

ANALICE

Invertir una ecuación es lo mismo que multiplicar por −1 todos los coeficientes, lo cual invierte el rol de los "reactivos" y "productos".

Suponga que ahora se escribe la ecuación inversa de la misma reacción. La ecuación y su constante de equilibrio, escritas de esta forma, son

$$2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g) \qquad \text{y} \qquad K_c' = \frac{[SO_2]^2[O_2]}{[SO_3]^2} = \frac{1}{K_c} = \frac{1}{0.15} = 6.7$$

Se advierte que K_c', la constante de equilibrio de la ecuación escrita en forma inversa, es la *recíproca* de K_c, la constante de equilibrio de la ecuación original.

Si la reacción se divide entre un factor 2, la nueva expresión de equilibrio se escribe como:

▶ Se puede ver que K_c'' es la raíz cuadrada de K_c. La expresión $K_c^{1/2}$ significa raíz cuadrada de K_c.

$$SO_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons SO_3(g) \qquad \text{y} \qquad K_c'' = \frac{[SO_3]}{[SO_2][O_2]^{1/2}} = K_c^{1/2} = 0.39$$

Si una ecuación de una reacción se multiplica por un factor, n, entonces el valor original de K_c se eleva a la enésima potencia. Por lo tanto, siempre debe escribirse la ecuación química balanceada que corresponda al valor de K_c de la reacción química.

Ejemplo 17.3 Variación de la forma de K_c

Se tienen la ecuación química siguiente y su constante de equilibrio a una temperatura dada.

$$2HBr(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons 2HCl(g) + Br_2(g) \qquad K_c = 4.0 \times 10^4$$

Escriba la expresión para la constante de equilibrio y calcule su valor numérico para cada una de las ecuaciones de equilibrio siguientes a la misma temperatura.

a) $4HBr(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 4HCl(g) + 2Br_2(g)$

b) $HBr(g) + \tfrac{1}{2}Cl_2(g) \rightleftharpoons HCl(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(g)$

▶ El coeficiente $\tfrac{1}{2}$ se refiere a $\tfrac{1}{2}$ de una mol, *no* a $\tfrac{1}{2}$ de una molécula.

Estrategia

Recuerde la definición de constante de equilibrio. Para la ecuación original,

$$K_c = \frac{[HCl]^2[Br_2]}{[HBr]^2[Cl_2]} = 4.0 \times 10^4$$

Respuesta

a) La ecuación original se multiplicó por 2, de modo que K_c debe elevarse al cuadrado.

$$K_c' = \frac{[HCl]^4[Br_2]^2}{[HBr]^4[Cl_2]^2} \qquad K_c' = (K_c)^2 = (4.0 \times 10^4)^2 = 1.6 \times 10^9$$

b) La ecuación original se multiplicó por $\tfrac{1}{2}$ (se dividió entre 2); por lo tanto, K_c debe elevarse a la potencia $\tfrac{1}{2}$. El valor de K_c'' es la raíz cuadrada del valor original de K_c.

$$K_c'' = \frac{[HCl][Br_2]^{1/2}}{[HBr][Cl_2]^{1/2}} = \sqrt{K_c} = \sqrt{4.0 \times 10^4} = 2.0 \times 10^2$$

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

17.4 Cociente de reacción

El **cociente de reacción, *Q***, de la reacción general es

▶ El cociente de reacción a veces recibe el nombre de **expresión de acción de masas**.

$$\text{Para } aA + bB \rightleftharpoons cC + dD, \qquad Q = \frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b}$$

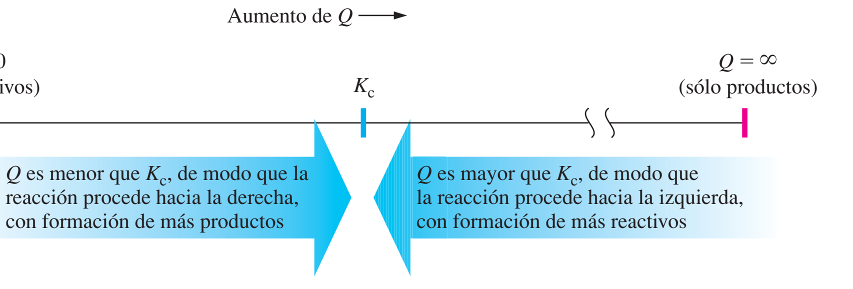
← no necesariamente concentraciones en equilibrio

El cociente de reacción tiene la misma *forma* que la constante de equilibrio; sin embargo, comprende valores específicos que no *necesariamente* son concentraciones al equilibrio. Si *fueran* concentraciones al equilibrio, entonces $Q = K_c$. El concepto de cociente de reacción es de mucha utilidad. La magnitud de Q puede compararse con la de K_c de una reacción en condiciones dadas para decidir si la reacción directa o la reacción inversa deben ocurrir a un grado mayor para establecer el equilibrio.

Podemos pensar que el cociente de reacción Q es una medida del avance de la reacción. Cuando en la mezcla *sólo* hay reactivos, las concentraciones del numerador son cero; por lo tanto, $Q = 0$. A medida que la reacción tiene lugar a la derecha, la concentración de los productos (numerador) aumenta y la concentración de los reactivos (denominador) disminuye; por ende, Q adquiere un valor infinitamente mayor cuando se han consumido todos los reactivos y sólo existen productos. El valor de K_c es un valor en particular de Q que corresponde a mezclas de equilibrio de la reacción.

▶ Cuando la reacción directa ocurre en mayor grado que la reacción inversa, se dice que ha ocurrido una reacción directa *neta*.

Si para una mezcla cualquiera $Q < K_c$, la reacción directa debe ocurrir a un grado mayor que la reacción inversa a fin de que se establezca el equilibrio. Esto es así porque cuando $Q < K_c$, el numerador de Q es demasiado pequeño y el denominador demasiado grande. Para que el numerador aumente y el denominador disminuya, A y B deben reaccionar para dar C y D. Por el contrario, si $Q > K_c$, la reacción inversa debe ocurrir a un grado mayor que la reacción directa para que se alcance el equilibrio. Cuando el valor de Q llega al valor de K_c, el sistema está en equilibrio, y no ocurre más reacción *neta*.



ANALICE

Una vez escrita la ecuación química balanceada, las sustancias de la izquierda son los reactivos y los de la derecha son los productos, no importa qué dirección tome la reacción.

$Q < K_c$	La reacción directa predomina hasta que se alcanza el equilibrio.
$Q = K_c$	El sistema está en equilibrio.
$Q > K_c$	La reacción inversa predomina hasta que se alcanza el equilibrio.

En el ejemplo 17.4 se calcula el valor de Q y se compara con el valor *conocido* de K_c a fin de predecir la dirección de la reacción que conduce al equilibrio.

Ejemplo 17.4 Cociente de reacción

A temperatura muy elevada, $K_c = 65.0$ para la reacción siguiente.

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

En una mezcla se detectaron las concentraciones siguientes. ¿Está el sistema en equilibrio? Si no es así, ¿en qué dirección debe proceder la reacción para que el equilibrio se establezca?

$$[HI] = 0.500\ M, \qquad [H_2] = 2.80\ M \qquad y \qquad [I_2] = 3.40\ M$$

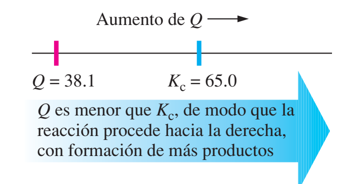
▶ Estas concentraciones pueden estar presentes si se comienza con una mezcla de HI, H_2 y I_2.

Estrategia

Estas concentraciones se sustituyen en la expresión del cociente de reacción para calcular Q. Luego, Q se compara con K_c para ver si el sistema está en equilibrio.

Respuesta

$$Q = \frac{[H_2][I_2]}{[HI]^2} = \frac{(2.80)(3.40)}{(0.500)^2} = 38.1$$



Puesto que $K_c = 65.0$, entonces $Q < K_c$. El sistema *no* está en equilibrio. Para que el equilibrio se establezca, el valor de Q debe *aumentar* hasta que sea igual a K_c. Esto sólo puede ocurrir si el numerador *aumenta* y el denominador *disminuye*. En consecuencia, la reacción directa (de izquierda a derecha) debe tener lugar a un grado mayor que la reacción inversa; esto es, parte del HI debe reaccionar para formar más H_2 y I_2 para llegar al equilibrio.

Ahora debe resolver los ejercicios 38, 40 y 42.

17.5 Usos de la constante de equilibrio, K_c

▶ La constante de equilibrio es una "constante" sólo si la temperatura no cambia.

Hemos visto (sección 17.2) cómo se calcula el valor de K_c a partir de una serie de concentraciones al equilibrio. Una vez que se obtuvo el valor, el proceso puede hacerse al revés, es decir, para calcular *concentraciones al equilibrio* a partir de la *constante* de equilibrio.

Ejemplo 17.5 Cálculo de concentraciones al equilibrio

***a*)** Se dan la ecuación de la reacción siguiente y el valor de K_c a una temperatura dada. En un recipiente de 1.00 L se tiene una mezcla en equilibrio que contiene 0.25 mol de PCl_5 y 0.16 mol de PCl_3. ¿Qué concentración al equilibrio de Cl_2 debe estar presente?

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g) \qquad K_c = 1.9$$

***b*)** Suponga que la ecuación química se ha escrito como $2PCl_3(g) + 2Cl_2(g) \rightleftharpoons 2PCl_5(g)$. Escriba la expresión para la constante de equilibrio de la ecuación escrita de esta manera y calcule su valor.

***c*)** Utilice las cantidades iniciales como en el inciso *a*), calcule la concentración al equilibrio de Cl_2.

Estrategia

Escribimos la constante de equilibrio y su valor. Sólo se desconoce un término, $[Cl_2]$; por lo tanto, se despeja.

Respuesta

***a*)** Dado que el volumen del recipiente es de 1.00 L, la concentración molar (mol/L) de cada sustancia es numéricamente igual a la cantidad de moles. La expresión de la constante de equilibrio y su valor numérico son

$$K_c = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3][Cl_2]} = 1.9$$

$$[Cl_2] = \frac{[PCl_5]}{K_c[PCl_3]} = \frac{(0.25)}{(1.9)(0.16)} = 0.82\ M$$

***b*)** Se vio en la sección 17.3 que, al multiplicar la ecuación química por 2, resulta en los valores de K_c al cuadrado. Por lo tanto, para la ecuación $2PCl_3 + 2Cl_2 \rightleftharpoons 2PCl$, se tiene:

$$K_c' = \frac{[PCl_5]^2}{[PCl_3]^2[Cl_2]^2} = 1.9^2 = 3.6$$

***c*)** Se insertan los valores de concentración al equilibrio conocidos del inciso *a*) a la expresión de K_c' y se despeja para obtener la concentración al equilibrio de $[Cl_2]$.

$$K_c' = \frac{[PCl_5]}{[PCl_3]^2[Cl_2]^2} = 3.6$$

$$[Cl_2]^2 = \frac{[PCl_5]^2}{K_c'[Cl_2]^2} = \frac{(0.25)^2}{(3.61)(0.16)^2} = 0.68$$

$$[Cl\ ] = 0.82\ M$$

Es la misma concentración que se calculó en el inciso *a*). Las concentraciones al equilibrio correctas se pueden calcular a partir de cualquier representación de la ecuación química balanceada, siempre y cuando se traten de una manera consistente tanto la expresión de la constante de equilibrio como sus valores, como se mostró en la sección 17.3.

ANALICE

Cuando el valor de K_c y los valores del equilibrio de una concentración se conocen, excepto uno, la concentración desconocida se puede encontrar.

Es muy común que se conozcan las concentraciones iniciales y se quiera saber cuánta cantidad de cada producto y de cada reactivo están presentes en el equilibrio; los dos ejemplos siguientes muestran este importante tipo de cálculo.

Ejemplo 17.6 Cálculo de concentraciones al equilibrio

A cierta temperatura, la constante de equilibrio de la reacción siguiente es de 49.0. Si en un recipiente de 2.00 L se colocan 0.400 mol tanto de A como de B a esa temperatura, ¿cuáles son las concentraciones de todas las especies que están presentes en equilibrio?

$$A + B \rightleftharpoons C + D$$

▶ A fin de simplificar la notación en estos cálculos, las fórmulas químicas se representan con una sola letra.

Estrategia

Primero se calculan las concentraciones iniciales. A continuación se escribe el resumen de la reacción y las concentraciones al equilibrio se representan en términos algebraicos. Por último, se sustituyen las representaciones algebraicas de las concentraciones al equilibrio en la expresión de K_c y se calculan las concentraciones al equilibrio.

Respuesta

Las concentraciones iniciales son

$$[A] = \frac{0.400 \text{ mol}}{2.00 \text{ L}} = 0.200\ M \qquad [C] = 0\ M$$

$$[B] = \frac{0.400 \text{ mol}}{2.00 \text{ L}} = 0.200\ M \qquad [D] = 0\ M$$

Se sabe que la reacción sólo procede a la derecha debido a que únicamente están presentes los "reactivos". En el resumen de la reacción se incluyen los valores, o símbolos de los valores, de 1) las concentraciones iniciales, 2) los cambios de concentración y 3) las concentraciones al equilibrio.

Sea x = moles por litro de A que reaccionan; entonces, x = moles por litro de B que reaccionan y x = moles por litro de C y D que se forman.

▶ Todos los coeficientes de la ecuación son la unidad, 1, de modo que la proporción de reacción debe ser 1:1:1.

	A	+	B	⇌	C	+	D
inicial	$0.200\ M$		$0.200\ M$		$0\ M$		$0\ M$
cambio debido a la rxn	$-x\ M$		$-x\ M$		$+x\ M$		$+x\ M$
al equilibrio	$(0.200 - x)\ M$		$(0.200 - x)\ M$		$x\ M$		$x\ M$

Ahora se conoce K_c, pero no las concentraciones. Sin embargo, todas las concentraciones al equilibrio están expresadas en términos de la variable única x. Las concentraciones al equilibrio (*no* las iniciales) se sustituyen en la expresión de K_c y se despeja x.

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 49.0$$

$$\frac{(x)(x)}{(0.200 - x)(0.200 - x)} = \frac{x^2}{(0.200 - x)^2} = 49.0$$

En ambos miembros, la ecuación cuadrática tiene un cuadrado perfecto, y ésta se resuelve sacando raíz cuadrada en ambos miembros y despejando x.

$$\frac{x}{0.200 - x} = 7.00$$

$$x = 1.40 - 7.00x \qquad 8.00x = 1.40 \qquad x = \frac{1.40}{8.00} = 0.175$$

Ahora se conoce el valor de x y, por lo tanto, las concentraciones al equilibrio son

$$[A] = (0.200 - x)\ M = 0.025\ M; \qquad [C] = x\ M = 0.175\ M;$$

$$[B] = (0.200 - x)\ M = 0.025\ M; \qquad [D] = x\ M = 0.175\ M$$

Se advierte que las concentraciones al equilibrio de los productos son mucho mayores que las de los reactivos pues K_c es mucho mayor que 1.

Para verificar las respuestas se usan las concentraciones al equilibrio para calcular Q y comprobar que su valor sea igual al de K_c.

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{(0.175)(0.175)}{(0.025)(0.025)} = 49 \quad \text{Recuerde que } K_c = 49.0$$

Los conceptos que se desarrollaron en el ejemplo 17.6 pueden aplicarse en los casos donde los reactivos no se mezclan en cantidades estequiométricas, lo cual se muestra en el ejemplo 17.7.

Ejemplo 17.7 Cálculo de concentraciones al equilibrio

Considere el mismo sistema que el del ejemplo 17.6, a la misma temperatura. Si se mezclan 0.600 mol de A y 0.200 mol de B en un recipiente de 2.00 L y se deja que se alcance el equilibrio, ¿cuáles son las concentraciones al equilibrio de todas las especies?

Estrategia

Se procede como en el ejemplo 17.6. La única diferencia ahora es que las cantidades iniciales de reactivos *no son estequiométricas*.

Respuesta

Al igual que en el ejemplo 17.6, sea x = mol/L de A que reacciona; entonces, x = mol/L de B que reacciona y x = mol/L de C y D que se forman.

	A	+	B	⇌	C	+	D
inicial	0.300 M		0.100 M		0 M		0 M
cambio debido a la rxn	$-x$ M		$-x$ M		$+x$ M		$+x$ M
equilibrio	$(0.300 - x)$ M		$(0.100 - x)$ M		x M		x M

Las concentraciones iniciales se rigen por las cantidades de reactivos que se mezclaron. Sin embargo, los *cambios de concentración* por reacción deben seguir la misma proporción 1:1:1:1 según lo requieren los coeficientes de la ecuación balanceada.

▶ El denominador de esta ecuación *no* es un cuadrado perfecto; por lo tanto, se requiere un enfoque algebraico diferente.

$$K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]} = 49.0 \quad \text{así que} \quad \frac{(x)(x)}{(0.300 - x)(0.100 - x)} = 49.0$$

Esta ecuación cuadrática se escribe en la forma ordinaria $ax^2 + bx + c = 0$.

$$\frac{x^2}{0.0300 - 0.400x + x^2} = 49.0$$

$$x^2 = 1.47 - 19.6x + 49.0x^2$$

$$48.0x^2 - 19.6x + 1.47 = 0$$

Las ecuaciones de segundo grado (cuadráticas) pueden resolverse mediante la fórmula cuadrática.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

En este caso $a = 48.0$, $b = -19.6$ y $c = 1.47$. Sustituyendo estos valores se obtiene

$$x = \frac{-(-19.6) \pm \sqrt{(-19.6)^2 - 4(48.0)(1.47)}}{2(48.0)}$$

$$= \frac{19.6 \pm 10.1}{96.0} = 0.309 \quad \text{o} \quad 0.099$$

La evaluación de la fórmula cuadrática da dos raíces. Una raíz (la respuesta) tiene significado físico. La otra raíz, aunque correcta en términos matemáticos, es extraña; esto es, no tiene significado físico.

El valor de x se define como la cantidad de moles de A por litro que reaccionan y la cantidad de moles de B por litro que reaccionan. No puede consumirse más de B que la cantidad inicial presente (0.100 M), de modo que $x = 0.309$ es la raíz extraña. En consecuencia, $x = 0.099$ es la raíz que tiene significado físico y la raíz extraña es 0.309. Las concentraciones al equilibrio son

$$[A] = (0.300\ x)\,M = 0.201\,M; \qquad [B] = (0.100\ x)\,M = 0.001\,M;$$

$$[C] = [D] = x\ M = 0.099\,M$$

Ahora debe resolver los ejercicios 34, 44 y 46.

ANALICE

Puede escribir las concentraciones al equilibrio calculadas en la expresión de Q para revisar que $Q = K_c$ (dentro del error de redondeo), como se mostró al final del ejemplo 17.6.

Sugerencia para resolver problemas Resolución de ecuaciones cuadráticas: ¿qué raíz es la correcta?

Las ecuaciones cuadráticas pueden escribirse en la forma ordinaria.

$$ax^2 + bx + c = 0$$

Y todas se resuelven mediante la fórmula cuadrática, que es

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \qquad \text{(Apéndice A)}$$

Con esta fórmula se obtienen *dos* raíces, ambas correctas en términos *matemáticos*. Una manera "a prueba de principiantes" para determinar cuál de las raíces tiene significado físico es sustituir el valor de la variable en las expresiones de las concentraciones al equilibrio. En el caso de la raíz extraña, una o más sustituciones conducirán a una concentración negativa (no es posible que sea *menos de alguna* concentración presente). La raíz correcta dará siempre concentraciones positivas. En el ejemplo 17.7, la sustitución de la raíz extraña $x = 0.309$ daría $[A] = (0.300 - 0.309)M = -0.009\ M$ y $[B] = (0.100 - 0.309)M = -0.209\ M$. Cualquiera de esos valores de concentración es imposible; por lo tanto, se sabe que la raíz extraña es 0.309. Esta comprobación puede aplicarse a todos los cálculos que comprendan la resolución de ecuaciones cuadráticas.

En la tabla siguiente se compendian los ejemplos 17.6 y 17.7.

	Concentraciones iniciales (M)				Concentraciones al equilibrio (M)			
	[A]	[B]	[C]	[D]	[A]	[B]	[C]	[D]
Ejemplo 17-6	0.200	0.200	0	0	0.025	0.025	0.175	0.175
Ejemplo 17-7	0.300	0.100	0	0	0.201	0.001	0.099	0.099

▶ Revise el ejemplo 17.6:

$$Q = \frac{[C][D]}{[A][B]} = \frac{(0.175)(0.175)}{(0.025)(0.025)}$$

$$Q = 49 = K_c$$

Revise el ejemplo 17.7:

$$Q = \frac{(0.099)(0.099)}{(0.201)(0.001)}$$

$$Q = 49 = K_c$$

Como comprobación, los datos de la tabla pueden sustituirse en la expresión del cociente de reacción, Q (vea el margen de la página). Aunque en los dos casos la reacción se inicia con cantidades de reactivos relativas distintas, la proporción de las concentraciones al equilibrio entre productos y reactivos (cada cual elevada a la primera potencia) concuerda, dentro del error por redondeo.

17.6 Alteración de un sistema en equilibrio: predicciones

Una vez que un sistema de reacción ha alcanzado el equilibrio, éste permanece en equilibrio hasta que se altera por algún cambio de condiciones. El principio rector recibe el nombre de **principio de LeChatelier** (consulte la sección 13.6).

▶ *LeChatelier* se pronuncia "le-sha-te-lié".

▶ Recuerde que el *valor* de la constante de equilibrio sólo cambia con la temperatura.

Si un sistema en equilibrio se altera a causa de un cambio de condiciones (aplicación de un estrés), el sistema se desplaza en la dirección a la que se reduce el estrés. Si esta tensión dura un tiempo suficiente, se establece un nuevo equilibrio.

▶ A temperatura constante para las reacciones en las que intervienen gases, los cambios de volumen causan cambios de presión, y viceversa.

El coeficiente de reacción, Q, permite predecir la dirección de este desplazamiento y el equilibrio de una reacción puede alterarse mediante tres tipos de cambios.

1. Cambios de concentración
2. Cambios de presión o volumen (en reacciones en las que intervienen gases)
3. Cambios de temperatura

A continuación se estudiarán desde un punto de vista cualitativo, o descriptivo, los tres tipos de estrés. En la sección 17.8 se amplía esta discusión con ejemplos cuantitativos.

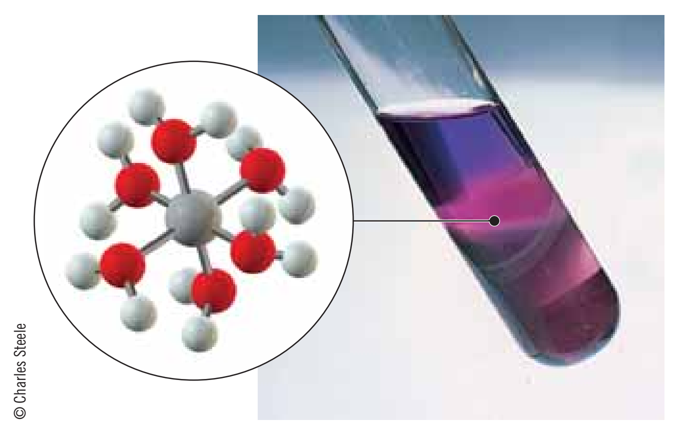
Cambios de concentración

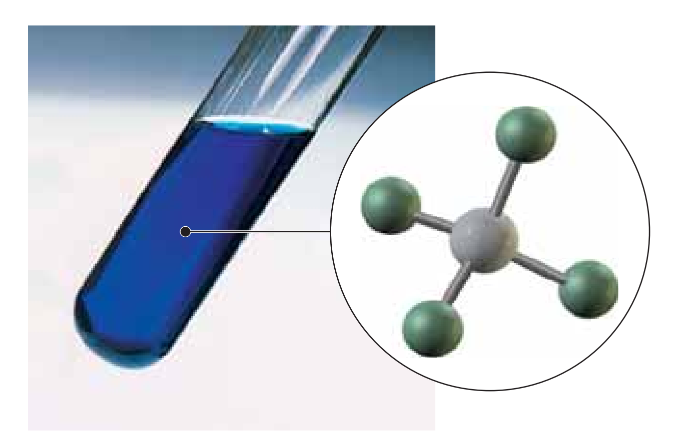
Considere el sistema *en equilibrio* siguiente.

$$A + B \rightleftharpoons C + D \qquad K_c = \frac{[C][D]}{[A][B]}$$

Cuando se *agrega* al sistema más de un reactivo o producto, el valor de Q cambia, de modo que ya no coincide con K_c y la reacción deja de estar en equilibrio. El estrés debido a la sustancia que se agregó se contrarresta haciendo que el equilibrio se desplace en el sentido en que se consume parte de la sustancia que se agregó, promoviendo que el valor de Q regrese de nuevo al valor K_c. Comparemos las expresiones de acción de masas de Q y K_c. Si se agrega más de A o B, entonces $Q < K_c$, y la reacción directa ocurre con más rapidez y a un mayor grado que la reacción inversa hasta que el equilibrio se restablece. Si se agrega más de C o D, $Q > K_c$ y la reacción inversa tiene lugar con más rapidez y a un mayor extensión hasta que el equilibrio se restablece.

La adición o eliminación de reactivos o productos provoca el cambio del valor de Q, pero *no modifica* el valor de K_c. Entonces, el equilibrio se restablece mediante el procedimiento de reacción a fin de cambiar de nuevo el valor de Q al valor inalterado K_c.





© Charles Steele

Efecto de los cambios de concentración en el equilibrio

$$[Co(OH_2)_6]^{2+} + 4Cl^- \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

Una solución de $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ en alcohol isopropílico y agua es púrpura (no se muestra) debido a la mezcla de $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ (*rosa*) y $[CoCl_4]^{2-}$ (*azul*). Cuando se agrega HCl concentrado, el exceso de Cl^- desplaza la reacción a la derecha (*azul, derecha*). La adición de $AgNO_3$(ac) elimina algo de Cl^- por precipitación de AgCl(s) y favorece la reacción a la izquierda (se produce más $[Co(OH_2)_6]^{2+}$); la solución que resulta es rosa (*izquierda*). En cada inserción se muestra la estructura de la especie del complejo de cobalto presente en mayor concentración; no se muestran los otros iones ni las moléculas del solvente.

El principio de LeChatelier se vio en los términos cinéticos que se usaron para presentar el equilibrio. La velocidad de la reacción directa es proporcional a las concentraciones de reactivos elevadas a cierta potencia:

$$\text{velocidad}_d = k_d[\text{A}]^x[\text{B}]^y$$

Cuando se agrega más de A a la mezcla en equilibrio, esta velocidad aumenta de tal manera que ya no es la misma que la velocidad de la reacción inversa. Conforme la reacción procede hacia la derecha, se consumen más A y B y se forman más C y D, y la velocidad directa disminuye y la velocidad inversa aumenta hasta que se igualan de nuevo. En este punto se alcanza una nueva condición de equilibrio, donde hay más C y D que la que había en la mezcla de equilibrio *original*. Sin embargo, no todo lo que se agrega de A se consume cuando se alcanza el nuevo equilibrio.

▶ La terminología que se emplea aquí no es tan precisa como se quisiera; sin embargo, se usa con bastante frecuencia. Cuando se dice que el equilibrio se "desplaza hacia la izquierda", significa que la reacción hacia la izquierda tiene lugar a mayor grado que la reacción hacia la derecha.

Si un reactivo o producto se *elimina* de un sistema en equilibrio, la reacción que produce *esa* sustancia ocurre con más rapidez y a mayor grado que su inversa. Si se elimina parte de C o D, entonces $Q < K$ y se favorece la reacción directa hasta que se restablece el equilibrio. Si se elimina parte de A o B, se favorece la reacción inversa.

Estrés	Q	Dirección del desplazamiento de $\text{A} + \text{B} \rightleftharpoons \text{C} + \text{D}$
Se incrementa la concentración de A o B	$Q < K$	$\longrightarrow$ derecha
Se incrementa la concentración de C o D	$Q > K$	izquierda $\longleftarrow$
Disminuye la concentración de A o B	$Q > K$	izquierda $\longleftarrow$
Disminuye la concentración de C o D	$Q < K$	$\longrightarrow$ derecha

NALICE

En esta tabulación se resume mucha información útil. Estúdiela con cuidado.

Cuando se establece una nueva condición de equilibrio, 1) la velocidad de las reacciones directa e inversa se iguala de nuevo y 2) K_c se satisface de nuevo con las nuevas concentraciones de reactivos y productos.

La aplicación práctica de este tipo de cambios es de gran importancia económica. La eliminación de un producto de una reacción reversible hace que la reacción genere más producto del que podría obtenerse si se dejara simplemente que la reacción llegue al equilibrio.

Ejemplo 17.8 Alteración de un sistema en equilibrio: predicciones

Dada la reacción en equilibrio siguiente en un recipiente cerrado a 500 °C, prediga el efecto de los cambios siguientes sobre la cantidad de NH_3 presente en el equilibrio: *a*) introducción al sistema de más H_2; *b*) eliminación de parte del NH_3 del sistema.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Estrategia

A cada parte de la pregunta se aplica el principio de LeChatelier. Se puede llegar a las mismas conclusiones por comparación de Q con K, aun cuando no se tengan los valores numéricos.

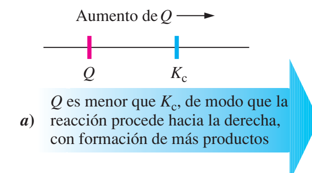
Respuesta

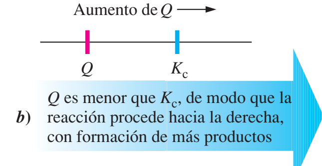
a) Principio de LeChatelier: la adición de una sustancia favorece la reacción en la que se consume esta sustancia (en este caso, la directa).

Se forma más NH_3.

Q frente a K_c: al inicio, la reacción se encuentra en equilibrio, de modo que $Q = K_c$. Entonces se añade más H_2, lo cual hace que *aumente* $[H_2]$. Como $[H_2]$ está en el denominador de

$$Q = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3}$$





esto hace que *disminuya* el valor de Q y, por lo tanto, $Q < K_c$. Para restablecer el equilibrio, la reacción procede hacia la derecha.

Se forma más NH_3.

b) Principio de LeChatelier: la eliminación de una sustancia favorece la reacción en la que se forma esta sustancia (en este caso, la directa).

Se forma más NH_3.

Q frente a K_c: al inicio, la reacción se encuentra en equilibrio, de modo que $Q = K_c$. Entonces se elimina parte de NH_3, lo cual hace que *disminuya* $[NH_3]$. Dado que $[NH_3]$ está en el numerador de Q, esto hace que *disminuya* el valor de Q y provoca que $Q < K_c$. Para restablecer el equilibrio, la reacción procede hacia la derecha.

Se forma más NH_3.

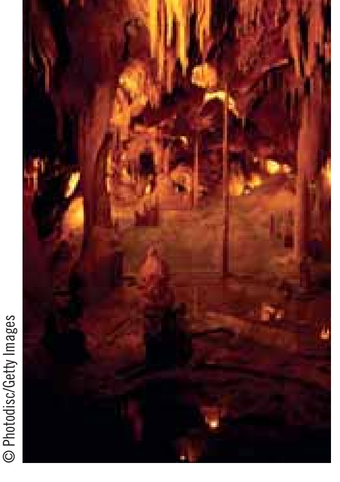
En el nuevo equilibrio, la concentración de todo reactivo o producto que se agregue será mayor que la de la mezcla de equilibrio original. La concentración de todo reactivo o producto que se elimine será menor en el nuevo equilibrio, porque en la reacción se habrá reemplazado sólo parte del material que se eliminó.

En la naturaleza ocurre otro ejemplo de desplazamiento del equilibrio durante la formación de estalactitas y estalagmitas en las cavernas. El agua que contiene dióxido de carbono atraviesa con lentitud las capas de piedra caliza, $CaCO_3$, la cual se disuelve según la siguiente reacción:

$$CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac)$$

El equilibrio se establece cuando la caliza disuelta alcanza su límite de solubilidad:

$$Ca^{2+}(ac) + 2HCO_3^-(ac) \rightleftharpoons CaCO_3(s) + CO_2(ac) + H_2O(\ell)$$



Las estalactitas y estalagmitas se forman por precipitación de carbonato de calcio, $CaCO_3$, cuando el CO_2 gaseoso escapa de las soluciones de aguas subterráneas.

Cuando la solución llega a la caverna, el dióxido de carbono escapa lentamente de la solución y el subsecuente desplazamiento del equilibrio provoca la precipitación de $CaCO_3$. Los depósitos de $CaCO_3$ producen la asombrosa formación de cavernas.

Cambios de volumen y presión

Los cambios de presión afectan muy poco la concentración de sólidos o líquidos debido a que estos casi no se comprimen. Sin embargo, los cambios de presión provocan cambios significativos en la concentración de los gases. Por lo tanto, estos cambios afectan el valor de Q en reacciones en las que la cantidad de moles de reactivos gaseosos difiere de la cantidad de moles de productos gaseosos. En un gas ideal,

$$PV = nRT \qquad \text{o} \qquad P = \left(\frac{n}{V}\right)(RT)$$

El término (n/V) representa a la concentración, esto es, mol/L. A temperatura constante, n, R y T son constantes. Por ende, si el volumen que ocupa un gas disminuye, su presión parcial aumenta y su concentración (n/V) aumenta; si el volumen de un gas aumenta, tanto su presión parcial como su concentración disminuyen.

Considere el siguiente sistema gaseoso en equilibrio.

$$A(g) \rightleftharpoons 2D(g) \qquad K_c = \frac{[D]^2}{[A]}$$

A temperatura constante, una disminución de volumen (aumento de presión) causa un incremento de la concentración tanto de A como de D. En la expresión de Q, la concentración de D está elevada al cuadrado y la concentración de A lo está a la primera potencia. En consecuencia, el numerador de Q aumenta más que el denominador conforme aumenta la presión.

Por lo tanto, $Q > K_c$ y este equilibrio se desplaza hacia la izquierda. Por el contrario, un incremento de volumen (disminución de presión) causa un desplazamiento de la reacción hacia la derecha hasta que se restablece el equilibrio, debido a que $Q < K_c$. El efecto de los cambios de presión (volumen) puede resumirse de *este* sistema, en fase gaseosa, en equilibrio.

Estrés	Q*	Dirección del desplazamiento de $A(g) \rightleftharpoons 2D(g)$
Disminución de volumen, aumento de presión	$Q > K_c$	Hacia una menor cantidad de moles de gas (hacia la izquierda en *esta* reacción)
Aumento de volumen, disminución de presión	$Q < K_c$	Hacia una mayor cantidad de moles de gas (hacia la derecha en *esta* reacción)

*En Q de esta reacción, hay más moles de producto gaseoso que de reactivo gaseoso.

Estudie con cuidado esta tabulación. ¿De qué manera cambiarían estas conclusiones en una reacción en la que hubiera más moles de reactivos gaseosos que moles de productos gaseosos?

En general, en reacciones en las que intervienen reactivos y productos gaseosos, el principio de LeChatelier permite predecir los resultados siguientes.

1. Si *no hay cambio en la cantidad total de moles de gas en la ecuación química balanceada*, un cambio de volumen (presión) no afecta la posición del equilibrio; Q no cambia por un cambio de volumen (o presión).
2. Si *una ecuación química balanceada comprende un cambio de la cantidad total de moles de gas*, el cambio de volumen (o presión) de una mezcla de reacción provoca un cambio del valor de Q, lo cual *no modifica* el valor de K_c. En esta reacción:
   a) Una disminución de volumen (aumento de presión) hace que la reacción se desplace en la dirección en la que se produce la *menor cantidad total de moles de gas*, hasta que Q llegue de nuevo al valor de K_c.
   b) Un aumento de volumen (disminución de presión) hace que la reacción se desplace en la dirección en la que se produce la *mayor cantidad total de moles de gas*, hasta que Q alcance de nuevo el valor de K_c.

▶ Un uso práctico de estas ideas se ejemplifica en la sección siguiente con el proceso de Haber.

La argumentación precedente sólo se aplica cuando los cambios de presión se deben a cambios de volumen. Ésta *no se aplica* si la presión total del sistema gaseoso se eleva por bombeo, por ejemplo, del gas inerte He. Si el gas que se introduce no participa en la reacción, la *presión parcial de cada gas* que reacciona se conserva constante, de modo que el sistema se mantiene en equilibrio.

Muchos estudiantes se resisten a creer que cuando se bombea un gas diferente (que no reacciona) a un recipiente, no varía la presión parcial de todos los gases ya presentes.

Ejemplo 17.9 Alteración de un sistema en equilibrio: predicciones

a) Dada la reacción en equilibrio siguiente en un recipiente cerrado a 500 °C, prediga el efecto del aumento de presión al disminuir el volumen.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

b) Haga las mismas predicciones para la reacción siguiente a temperatura elevada.

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Estrategia

Se aplica el principio de LeChatelier para predecir el efecto en cada reacción.

Respuesta

a) El aumento de presión favorece la reacción en la que se produce la menor cantidad de moles de gas (en este caso, la directa).

Se forma más NH_3.

b) En esta reacción interviene la misma cantidad de moles de gas en ambos miembros, de suerte que un cambio de presión (volumen) no altera el equilibrio; no hay efecto sobre la posición de equilibrio.

Cambios de temperatura

Considere la siguiente reacción exotérmica en equilibrio:

$$A + B \rightleftharpoons C + D + \text{calor} \qquad \text{(exotérmico, se emite calor, } \Delta H \text{ es negativo)}$$

El calor se produce en la reacción directa (exotérmica). Suponga que se incrementa la temperatura a presión constante agregando calor al sistema, lo cual favorece la reacción hacia la izquierda a fin de eliminar el calor extra que se está agregando. La disminución de la temperatura favorece la reacción hacia la derecha, ya que el sistema restituye parte del calor que se elimina.

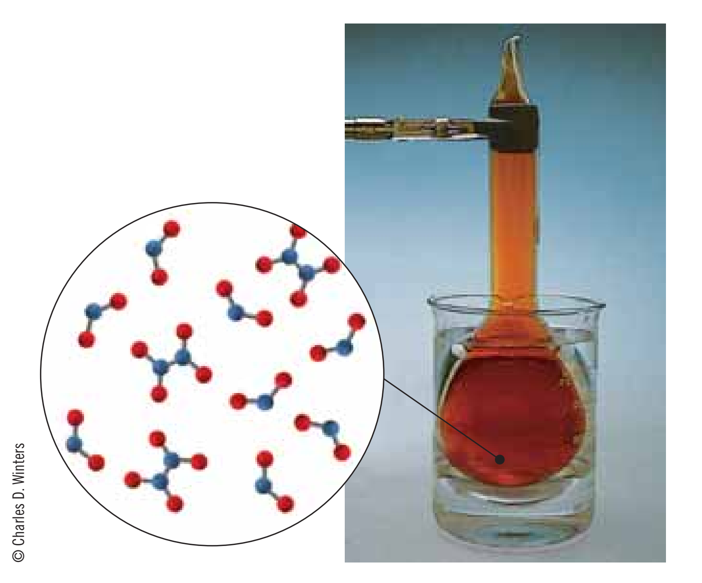
En contraste, en una reacción endotérmica en equilibrio,

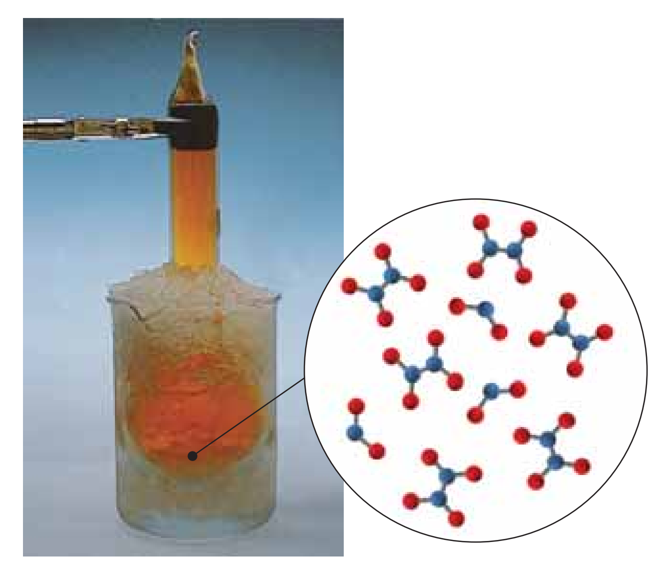
$$W + X + \text{calor} \rightleftharpoons Y + Z \qquad \text{(endotérmica, absorbe calor, } \Delta H \text{ es positivo)}$$

un incremento de temperatura a presión constante favorece la reacción hacia la derecha, y una disminución de la misma favorece la reacción hacia la izquierda.

El *valor de toda constante de equilibrio cambia* con los cambios de temperatura, como se verá en la sección 17.13. Si se modifica la temperatura de una reacción en equilibrio, entonces se provoca que Q sea diferente de K_c; sin embargo, ahora esto se debe a que K_c toma otro valor. La reacción procede en la dirección en la que Q se desplaza hacia el nuevo valor de K_c.

Los valores de K_c de reacciones exotérmicas disminuyen con el incremento de T.
Los valores de K_c de reacciones endotérmicas aumentan con el incremento de T.
Ningún otro estrés modifica el valor de K_c.

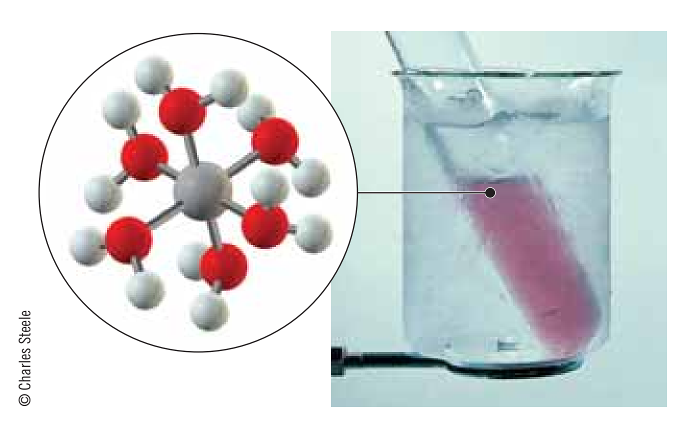


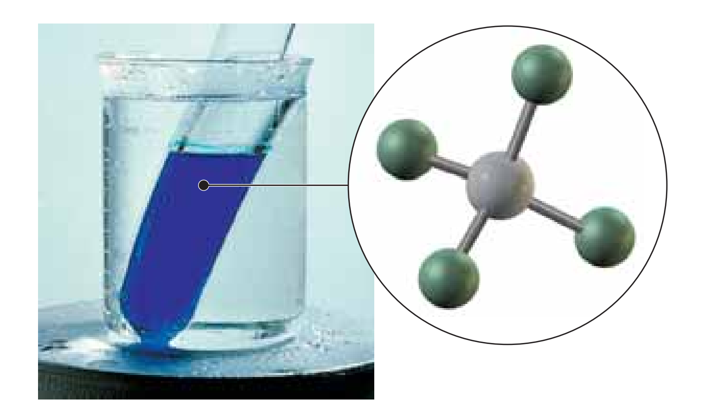


Equilibrio en fase gaseosa de la reacción *exotérmica*

$$2NO_2(g) \rightleftharpoons N_2O_4(g) \qquad \Delta H^0_{rxn} = -57.2 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Los dos matraces contienen la misma *masa total* de gas. El NO_2 es café, en tanto que el N_2O_4 es incoloro. La mayor temperatura (50 °C) del matraz de la izquierda favorece la reacción inversa; esta mezcla tiene más color porque contiene más NO_2. El matraz de la derecha contiene menos gas café NO_2 a la temperatura del aguanieve. La temperatura más baja favorece la formación de N_2O_4. No importa cuánto se desplace el equilibrio: siempre estarán presentes tanto reactivos como productos.



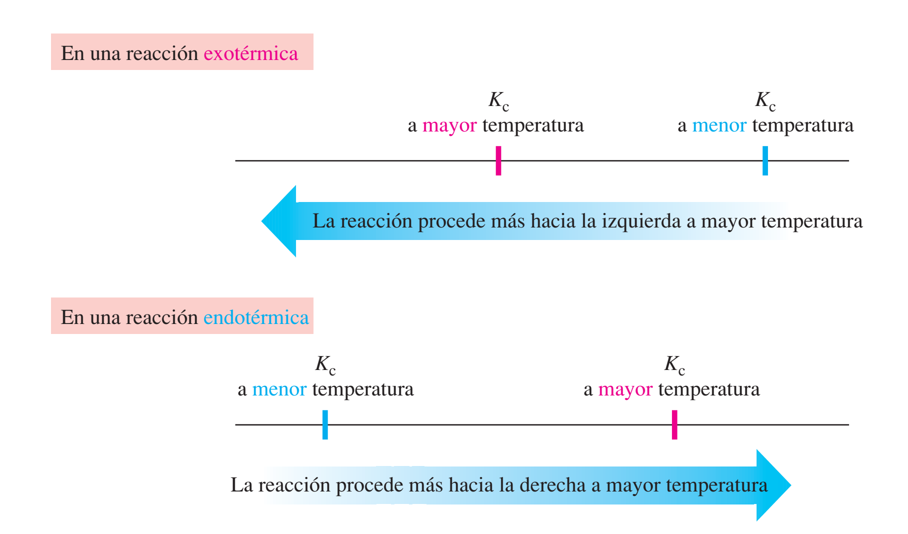


© Charles Steele

Efecto de los cambios de temperatura sobre el equilibrio de la reacción *endotérmica*

$$[Co(OH_2)_6]^{2+} + 4Cl^- + calor \rightleftharpoons [CoCl_4]^{2-} + 6H_2O$$

Se comienza con una mezcla púrpura en equilibrio de los complejos rosa y azul a temperatura ambiente (no se muestran). En agua caliente se favorece la reacción directa (endotérmica) y el valor de K_c es grande, de modo que la solución es azul (*derecha*). A 0 °C se favorece la reacción inversa (exotérmica) y el valor de K_c es bajo; así, la solución es rosa (*izquierda*). En la inserción se muestra la estructura del complejo de cobalto presente en su máxima concentración; no se muestran los demás iones ni las moléculas del solvente.



Adición de un catalizador

La adición de un catalizador a un sistema modifica la velocidad de la reacción (consulte la sección 16.9), pero *no* desplaza al equilibrio a favor ya sea de los reactivos o de los productos. Debido a que un catalizador afecta en igual magnitud la energía de activación *tanto* de la reacción directa *como* de la inversa, ambas constantes de velocidad cambian en el mismo factor, de modo que su relación, K_c, no cambia.

> La adición de un catalizador a una reacción en equilibrio no tiene efecto alguno: no cambian ni Q ni K_c.

Se llega a la misma mezcla en equilibrio con catalizador o sin él; sin embargo, el equilibrio se establece con más rapidez en presencia de un catalizador.

No todas las reacciones llegan al equilibrio; pueden ocurrir con suma lentitud o tanto productos como reactivos pueden estarse agregando o eliminando. Tal es el caso de casi todas las reacciones de los sistemas biológicos. Por otra parte, ciertas reacciones, como la típica de neutralización ácido-base, alcanzan el equilibrio con suma rapidez.

ANALICE

De manera teórica, en sistemas cerrados todas las reacciones químicas son reversibles y se pueden caracterizar con constantes de equilibrio. Se sorprendería si las reacciones de equilibrio descritas son de alguna manera diferentes de aquellas que se utilizaron en capítulos anteriores, donde sólo una flecha de un solo sentido se utilizó. Varias de estas reacciones tienen valores grandes de K y proceden a formar principalmente productos. Las concentraciones al equilibrio (y las flechas dobles de la reacción) son significativas para reacciones que tienen valores de K, ya sean extremadamente grandes o pequeños, y que contienen cantidades observables de reactivos y productos en equilibrio.

▶ ¿Puede usted utilizar la ecuación de Arrhenius (sección 16.8) para demostrar que el abatimiento de la barrera de la energía de activación hace que aumenten las velocidades directa e inversa en el mismo factor?

Ejemplo 17.10 Alteración de un sistema en equilibrio: predicciones

Dada la reacción siguiente en equilibrio en un sistema cerrado a 500 °C, prediga el efecto de los cambios siguientes sobre la cantidad de NH_3 presente en el equilibrio: *a*) aumento de la temperatura, *b*) disminución de la temperatura, *c*) adición de un poco de catalizador de platino. *d*) ¿Cómo cambiaría el valor de K_c en cada caso?

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H^0 = -92 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Estrategia

Se aplica el principio de LeChatelier a cada inciso.

Respuesta

a) El valor negativo de ΔH indica que la reacción directa es exotérmica. El aumento de temperatura favorece la reacción endotérmica (en este caso, la inversa).

Parte del NH_3 se consume.

b) La disminución de la temperatura favorece la reacción exotérmica (en este caso, la directa).

Se forma más NH_3.

c) Un catalizador no favorece a ninguna de las reacciones.

No tiene efecto sobre la cantidad de NH_3.

d) En el inciso *a*), hay menor cantidad de producto (NH_3) presente en equilibrio a una temperatura mayor; por lo tanto, el valor de K_c es menor a una temperatura mayor. En *b*), hay mayor cantidad de producto (NH_3) presente en equilibrio a temperaturas más bajas; por lo tanto, el valor de K_c es mayor a temperaturas más bajas. En *c*), el cambio (introducción de un catalizador) no causa cambios en las concentraciones al equilibrio; por lo tanto, K_c no presenta cambios.

Ahora debe resolver los ejercicios 54, 57 y 58.

17.7 Proceso de Haber: una aplicación industrial del equilibrio

► Cuando Alemania se preparaba para la Primera Guerra Mundial, la Gran Bretaña controlaba los océanos y con ello el acceso a los nitratos naturales de la India y Chile que se requerían para preparar explosivos. Fritz Haber (1868-1934) desarrolló el proceso para proveer una fuente económica y confiable de explosivos. En la actualidad, el proceso se emplea fundamentalmente para fabricar fertilizantes. Una gran cantidad de amoniaco se convierte en sulfato de amonio o nitrato de amonio para su uso como fertilizante. En Estados Unidos, cada persona requiere alrededor de 50 kilogramos de NH_3 por año para este uso.

El nitrógeno, N_2, es poco reactivo. El proceso de Haber es el proceso industrial importante en términos económicos mediante el cual el N^2 atmosférico se convierte en amoniaco, NH_3: un compuesto soluble que reacciona con facilidad. Una gran cantidad de colorantes, plásticos, explosivos, fertilizantes y fibras sintéticas se fabrican con amoniaco. El proceso de Haber es una excelente aplicación práctica del principio de LeChatelier. Mediante el proceso de Haber pueden entenderse los factores cinéticos y termodinámicos que influyen en la velocidad de las reacciones y en la posición de los equilibrios. En este proceso, la reacción entre N_2 y H_2 para dar NH_3 nunca llega al equilibrio, sino que hace que desplace hacia éste.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta H^0 = -92 \text{ kJ/mol}$$

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = 3.6 \times 10^8 \qquad \text{(a 25 °C)}$$

En la figura 17.3 se muestra un diagrama del proceso. La reacción se lleva a cabo aproximadamente a 450 °C a presiones que van de 200 a 1000 atmosferas. El hidrógeno se obtiene del gas de hulla o de la refinación del petróleo, y el nitrógeno, del aire licuado.

El valor de K_c es de 3.6×10^8 a 25 °C. Este valor tan grande de K_c indica que *en el equilibrio* casi todo el N_2 y H_2 (mezclados en proporción molar 1:3) se convirtieron en NH_3. Sin embargo, a 25 °C, la reacción ocurre con tal lentitud que no se produce una cantidad detectable de NH_3 en un tiempo razonable. Así, la constante de equilibrio grande (un factor termodinámico) indica que la reacción tiene lugar casi por completo a la derecha. Sin embargo, dicho factor no indica *nada* sobre la rapidez a la que ocurre la reacción (un factor cinético).

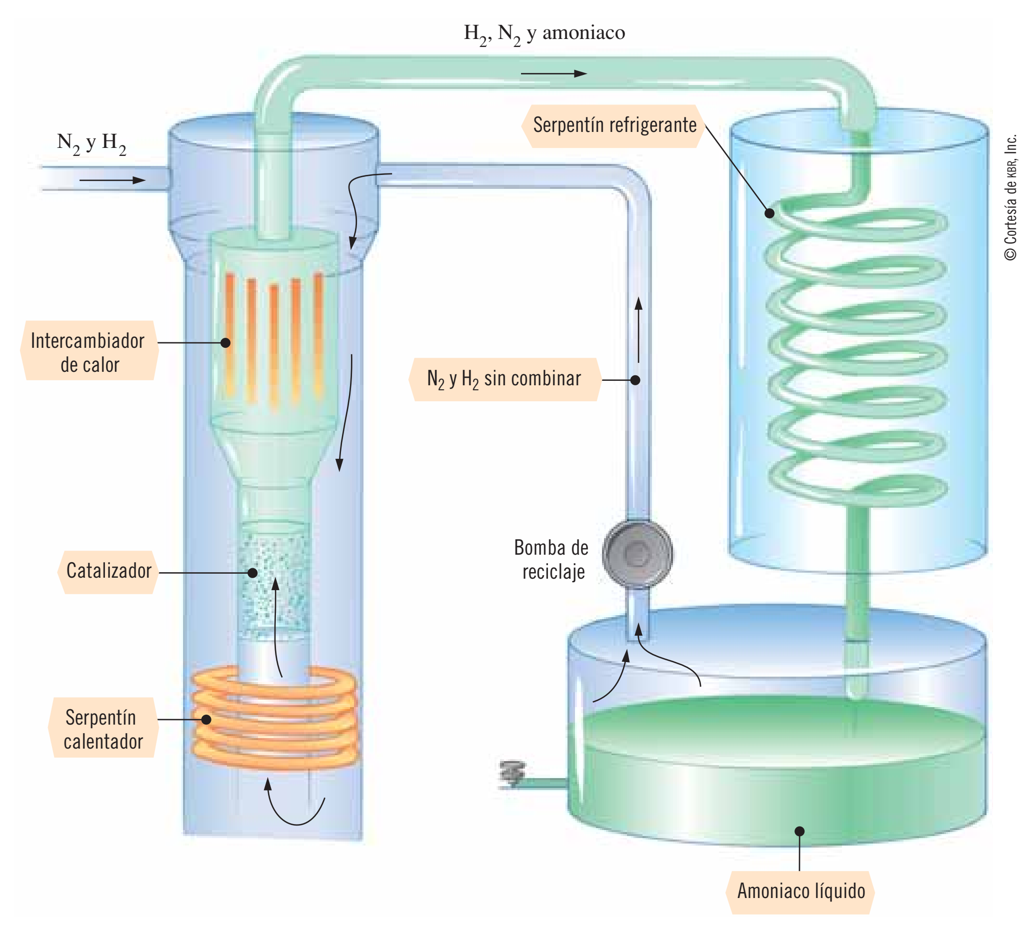


Figura 17.3 Representación simplificada del proceso de Haber para la síntesis de amoniaco.

Fotografía nocturna de una gran planta industrial para fabricar amoniaco: NH_3. En esta instalación pueden generarse al día hasta 7000 toneladas de amoniaco. Hay alrededor de 100 de estas plantas en el mundo.

Hay cuatro moles de gas en el miembro izquierdo de la ecuación y sólo dos moles de gas en el derecho, de modo que un aumento de presión sería favorable para la formación de NH_3. Por lo tanto, el proceso de Haber se efectúa a presión muy alta, tanta como el equipo pueda soportarla con seguridad [consulte el ejemplo 17.9*a*)].

▶ En la práctica, los gases mezclados se comprimen con bombas especiales y se inyectan en la cámara de reacción caliente.

La reacción es exotérmica (ΔH^0_{rxn} es negativo), de modo que una disminución de la temperatura favorece la *formación* de NH_3 [consulte el ejemplo 17.10*b*)]. Sin embargo, la velocidad tanto de la reacción directa como la de la reacción inversa disminuiría bastante si bajara la temperatura.

La adición de un catalizador de hierro en forma de polvo muy fino y cantidades pequeñas de óxidos selectos también acelera tanto la reacción directa como la inversa. Tal adición permite obtener amoniaco no sólo con más rapidez, sino también a menor temperatura, con lo cual se incrementa la formación global de NH_3 y se prolonga la vida del equipo.

En la tabla 17.1 se muestra el efecto de los cambios de temperatura y presión en el rendimiento de equilibrio de NH_3, a partir de proporciones molares 1:3 de N_2:H_2. El valor de K_c cambia en más de diez órdenes de magnitud: de 3.6×10^8 a 25 °C a sólo 1.4×10^{-2} a 758 °C.

▶ Diez órdenes de magnitud es 10^{10}; esto es,

$$1 \times 10^{10} = 10\,000\,000\,000$$

Esto indica que la reacción procede con *demasiada rapidez a la izquierda* a temperatura elevada. Un examen informal de los datos podría sugerir que la reacción debería efectuarse a baja temperatura a fin de que un porcentaje mayor de N_2 y H_2 se convirtiera en NH_3.

Tabla 17.1 Efecto de *T* y *P* sobre el rendimiento de amoniaco

		% molar de NH_3 en la mezcla de equilibrio		
°C	K_c	10 atm	100 atm	1000 atm
209	650	51	82	98
467	0.5	4	25	80
758	0.014	0.5	5	13

© Federico Rostagno/Shutterstock.com

El uso principal del amoniaco es como fertilizante agrícola.

Sin embargo, la reacción sólo tiene lugar con lentitud, aun en presencia del catalizador y en términos económicos no puede efectuarse a temperaturas debajo de los 450 °C.

La mezcla de reacción que va saliendo se somete a enfriamiento y el NH_3 (p. e. = −33.43 °C) se retira como líquido. Con esto se evita que la reacción alcance el equilibrio, con lo cual se favorece la reacción directa. El N_2 y el H_2 que no reaccionan se reciclan. Se utiliza un exceso de N_2 para favorecer la reacción a la derecha.

17.8 Alteración de un sistema en equilibrio: cálculos

Las constantes de equilibrio pueden utilizarse para calcular nuevas concentraciones al equilibrio que resultan de la adición de una o más especies a un sistema en equilibrio o de la eliminación de una o más especies de él.

Ejemplo 17.11 Alteración de un sistema en equilibrio: cálculos

Se mezcla cierta cantidad de hidrógeno y yodo a 229 °C en un recipiente de 1.00 litro. Cuando se establece el equilibrio, están presentes las concentraciones siguientes: $[HI] = 0.490\ M$, $[H_2] = 0.080\ M$ y $[I_2] = 0.060\ M$. Si se agregan 0.300 mol más de HI, ¿qué concentraciones están presentes cuando se establece el nuevo equilibrio?

$$H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$$

Estrategia

Se utilizan las concentraciones al equilibrio iniciales para calcular el valor de K_c. A continuación se determinan las nuevas concentraciones luego de que se agregó HI y se calcula Q. La comparación de los valores de Q y K_c nos indicará qué reacción es la que resulta favorable. Entonces pueden representarse las nuevas concentraciones al equilibrio. Estas nuevas concentraciones se sustituyen en la expresión de K_c y se calculan las nuevas concentraciones al equilibrio.

Respuesta

Se calcula el valor de K_c con las primeras concentraciones al equilibrio.

$$K_c = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.490)^2}{(0.080)(0.060)} = 50$$

Al agregar 0.300 mol de HI al recipiente de 1.00 L, la [HI] aumenta de manera instantánea en 0.300 M.

	$H_2(g)$	+	$I_2(g)$	$\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
equilibrio original	0.080 M		0.060 M		0.490 M
mol/L agregado	0 M		0 M		+0.300 M
nueva concentración *inicial*	0.080 M		0.060 M		0.790 M

Sustituyendo estas *nuevas* concentraciones *iniciales* en el cociente de reacción se obtiene

$$Q = \frac{[HI]^2}{[H_2][I_2]} = \frac{(0.790)^2}{(0.080)(0.060)} = 130$$

Puesto que $Q > K_c$, la reacción procederá hacia la izquierda para que se establezca el nuevo equilibrio. Las nuevas concentraciones al equilibrio pueden determinarse como sigue.
Sea x = mol/L de H_2 que se forma; por lo tanto, x = mol/L de I_2 que se forma y $2x$ = mol/L de HI que se consume.

	$H_2(g)$ +	$I_2(g)$ $\rightleftharpoons$	$2HI(g)$
nueva conc. inicial	$0.080\ M$	$0.060\ M$	$0.790\ M$
cambio debido a la rxn	$+x\ M$	$+x\ M$	$-2x\ M$
nuevo equilibrio	$(0.080 + x)\ M$	$(0.060 + x)\ M$	$(0.790 - 2x)\ M$

La sustitución de estos valores en K_c permite evaluar a x.

$$K_c = 50 = \frac{(0.790 - 2x)^2}{(0.080 + x)(0.060 + x)} = \frac{0.624 - 3.16x + 4x^2}{0.0048 + 0.14x + x^2}$$

$$0.24 + 7.0x + 50x^2 = 0.624 - 3.16x + 4x^2$$

$$46x^2 + 10.2x - 0.38 = 0$$

La resolución de la ecuación cuadrática da $x = 0.032$ y -0.25.

Es muy claro que $x = -0.25$ es la raíz extraña, pues, en este caso, x no puede tener un valor menor que cero. En esta reacción no se consume una cantidad negativa de HI, debido a que la reacción está efectuándose hacia la izquierda; en consecuencia, $x = 0.032$ es la raíz con significado físico y, por lo tanto, las nuevas concentraciones al equilibrio son

$$[H_2] = (0.080 + x)\ M = (0.080 + 0.032)\ M = 0.112\ M$$

$$[I_2] = (0.060 + x)\ M = (0.060 + 0.032)\ M = 0.092\ M$$

$$[HI] = (0.790 - 2x)\ M = (0.790 - 0.064)\ M = 0.726\ M$$

En resumen

Equilibrio original	Estrés aplicado	Nuevo equilibrio
$[H_2] = 0.080\ M$		$[H_2] = 0.112\ M$
$[I_2] = 0.060\ M$	Adición de HI $0.300\ M$	$[I_2] = 0.092\ M$
$[HI] = 0.490\ M$		$[HI] = 0.726\ M$

Ahora debe resolver el ejercicio 64.

▶ Resulta obvio que la adición de más HI favorece la reacción hacia la izquierda. Si se agrega más cantidad de una sustancia a la mezcla de reacción, puede no parecer obvio qué reacción se está favoreciendo; el cálculo de Q siempre permite tomar la decisión.

NALICE

Deben formarse cantidades iguales de H_2 y I_2 en el *nuevo avance* de la reacción.

▶ Para que se "consumiera una cantidad negativa de HI" tendría que formarse HI. Si se toma el valor de $x = -0.25$, conduciría a $[H_2] = (0.080 + x)M = (0.080 - 0.25)M = 017\ M$. Una concentración negativa es imposible, de modo que $x = -0.25$ es la raíz extraña.

NALICE

Se advierte que parte del HI agregado se consume, pero no todo. Luego de que se establece el nuevo equilibrio, hay más HI que antes de que el sistema se sometiera al estrés. Sin embargo, las nuevas $[H_2]$ y $[I_2]$ de equilibrio son sustancialmente más grandes que las concentraciones del equilibrio original.

La constante de equilibrio también puede utilizarse para calcular las nuevas concentraciones al equilibrio que resultan de la disminución de volumen (aumento de presión) de un sistema gaseoso ya en equilibrio.

Ejemplo 17.12 Alteración de un sistema en equilibrio: cálculos

A 22 °C la constante de equilibrio, K_c, de la reacción siguiente es de 4.66×10^{-3}. *a*) Si a un sistema cerrado de 1.00 L a 22 °C se inyectan 0.800 mol de N_2O_4, ¿cuántas moles de cada gas estarán presentes en el equilibrio? *b*) Si el volumen se reduce a la mitad (0.500 L), a temperatura constante, ¿cuántas moles de cada gas estarán presentes luego de que se establezca el nuevo equilibrio?

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g) \qquad K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.66 \times 10^{-3}$$

Estrategia

a) Se tienen los valores de K_c y de la concentración inicial de N_2O_4. Se escribe el resumen de la reacción, con el cual se obtienen las concentraciones al equilibrio. Entonces se sustituyen éstas en la expresión de K_c y se calculan las nuevas concentraciones al equilibrio. ***b)*** Se obtienen las *nuevas* concentraciones *iniciales* por ajuste de las concentraciones al equilibrio del inciso *a*) a causa del cambio de volumen. Entonces se obtienen las *nuevas* concentraciones al equilibrio como se hizo en el inciso *a*).

Respuesta

a) Sea x = mol/L de N_2O_4 que se consume y $2x$ = mol/L de NO_2 que se forma.

	$N_2O_4(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
inicial	$0.800\ M$	$0\ M$
cambio debido a la rxn	$-x\ M$	$+2x\ M$
equilibrio	$(0.800 - x)\ M$	$2x\ M$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.66 \times 10^{-3} = \frac{(2x)^2}{0.800 - x} = \frac{4x^2}{0.800 - x}$$

$$3.73 \times 10^{-3} - 4.66 \times 10^{-3}x = 4x^2$$

$$4x^2 + 4.66 \times 10^{-3}x - 3.73 \times 10^{-3} = 0$$

La resolución de la ecuación cuadrática da $x = 3.00 \times 10^{-2}$ y $x = -3.11 \times 10^{-2}$. Se utiliza $x = 3.00 \times 10^{-2}$.

▶ El valor de x es la cantidad de moles por litro de N_2O_4 que reacciona. Por lo tanto, x debe ser positivo y no puede ser mayor que $0.800\ M$.

$$0 < x < 0.800\ M$$

Las concentraciones originales al equilibrio son

$$[NO_2] = 2x\ M = 6.00 \times 10^{-2}\ M$$

$$[N_2O_4] = (0.800 - x)\ M = (0.800 - 3.00 \times 10^{-2})\ M = 0.770\ M$$

$$\underline{?}\ \text{mol de } NO_2 = 1.00\ \text{L} \times \frac{6.00 \times 10^{-2}\ \text{mol de } NO_2}{\text{L}} = 6.00 \times 10^{-2}\ \text{mol de } NO_2$$

$$\underline{?}\ \text{mol de } N_2O_4 = 1.00\ \text{L} \times \frac{0.770\ \text{mol de } N_2O_4}{\text{L}} = 0.770\ \text{mol de } N_2O_4$$

b) Cuando el volumen del recipiente de reacción se reduce a la mitad, la concentración se duplica; por ende, las *nuevas* concentraciones *iniciales* de N_2O_4 y NO_2 son $2(0.770\ M) = 1.54\ M$ y $2(6.00 \times 10^{-2}\ M) = 0.120\ M$, respectivamente.

▶ El principio de LeChatelier indica que una disminución de volumen (aumento de presión) favorece la formación de N_2O_4. Como antes, se puede confirmar esto al comparar Q con K_c.

$$Q = \frac{(0.120)^2}{1.54} = 9.35 \times 10^{-3}$$

$$Q > K_c$$

$\therefore$ hay un desplazamiento a la izquierda $\longleftarrow$

	$N_2O_4(g)$ $\rightleftharpoons$	$2NO_2(g)$
nueva inicial	$1.54\ M$	$0.120\ M$
cambio debido a la rxn	$+x\ M$	$-2x\ M$
nuevo equilibrio	$(1.54 + x)\ M$	$(0.120 - 2x)\ M$

$$K_c = \frac{[NO_2]^2}{[N_2O_4]} = 4.66 \times 10^{-3} = \frac{(0.120 - 2x)^2}{1.54 + x}$$

Reordenando a la forma común de la ecuación cuadrática se obtiene

$$x^2 - 0.121x + 1.81 \times 10^{-3} = 0$$

La resolución de esta ecuación da $x = 0.104$ y $x = 0.017$.

▶ La raíz $x = 0.104$ daría un valor *negativo* de la concentración de NO_2, lo cual es imposible.

El valor máximo de x es $0.060\ M$, debido a que $2x$ no puede exceder la concentración de NO_2 que estaba presente después de que el volumen se redujera a la mitad. Por lo tanto, $x = 0.017\ M$ es la raíz con significado físico. Las nuevas concentraciones al equilibrio del recipiente de 0.500 L son

$$[NO_2] = (0.120 - 2x)\ M = (0.120 - 0.034)\ M = 0.086\ M$$

$$[N_2O_4] = (1.54 + x)\ M = (1.54 + 0.017)\ M = 1.56\ M$$

$$\underline{?}\ \text{mol de } NO_2 = 0.500\ \text{L} \times \frac{0.086\ \text{mol de } NO_2}{\text{L}} = 0.043\ \text{mol de } NO_2$$

$$\underline{?}\ \text{mol de } N_2O_4 = 0.500\ \text{L} \times \frac{1.56\ \text{mol de } N_2O_4}{\text{L}} = 0.780\ \text{mol de } N_2O_4$$

En resumen

Primer equilibrio	Estrés	Nuevo equilibrio
0.770 mol de N_2O_4	Disminución de volumen	0.780 mol de N_2O_4
0.0600 mol de NO_2	de 1.00 L a 0.500 L	0.043 mol de NO_2

Ahora debe resolver el ejercicio 66.

NALICE

Tanto la concentración de $[N_2O_4]$ *como* la de $[NO_2]$ *aumentan* por la gran disminución de volumen. Sin embargo, las *moles* de N_2O_4 se incrementan, en tanto que las *moles* de NO_2 disminuyen, lo cual se predice mediante el principio de LeChatelier.

Sugerencia para resolver problemas Existen varias maneras de resolver problemas de equilibrio

Cuando un sistema en equilibrio se somete a un estrés, deja de haber equilibrio. Como se hizo en el ejemplo 17.12*b*), el estrés se aplicó a los *valores del equilibrio original* y a continuación estos se trataron como los nuevos "valores iniciales". En forma alternativa, los valores de las *concentraciones originales* pueden ajustarse a fin de reflejar el estrés y luego tratarlos como los nuevos "valores iniciales". En el ejemplo 17.12*b*), la $[N_2O_4]_{inicial}$ pudo considerarse como los 0.800 mol de N_2O_4 *original* del inciso *a*) en el *nuevo* volumen, 0.500 L. Esto es, $[N_2O_4]_{inicial} = 0.800\ \text{mol}/0.500\ \text{L} = 1.60\ M$, sin que aún se hubiera formado NO_2. $[NO_2]_{inicial} = 0\ M$. Desde este punto de partida, la reacción hubiera tenido lugar a la *derecha*.

17.9 Presiones parciales y constante de equilibrio

Cuando se trata con gases, suele ser más conveniente medir presiones parciales, en lugar de las concentraciones. Si se despeja de la ecuación del gas ideal, $PV = nRT$, se obtiene

$$P = \frac{n}{V}(RT) \quad \text{o} \quad P = M(RT)$$

► $\left(\frac{n}{V}\right)$ es $\left(\frac{\text{núm. de mol}}{\text{L}}\right)$

La presión de un gas es directamente proporcional a su concentración (n/V). En las reacciones donde todas las sustancias que aparecen en la expresión de la constante de equilibrio son gases, es común expresar la constante de equilibrio en términos de presiones parciales *en atmosferas* ($\boldsymbol{K_P}$), en lugar de que se haga en términos de concentraciones (K_c).

En general, en una reacción en la que intervienen gases,

$$a\text{A(g)} + b\text{B(g)} \rightleftharpoons c\text{C(g)} + d\text{D(g)} \qquad K_P = \frac{(P_C)^c(P_D)^d}{(P_A)^a(P_B)^b}$$

► K_P no tiene unidades por las mismas razones por las que K_c no las tiene.

Por ejemplo, para la reacción reversible siguiente,

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad K_P = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3}$$

Ejemplo 17.13 Cálculo de K_P

En una mezcla en equilibrio a 500 °C, se encontró que $P_{NH_3} = 0.147$ atm, $P_{N_2} = 6.00$ atm y $P_{H_2} = 3.70$ atm. Calcule el valor de K_P a 500 °C para la siguiente reacción.

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

Estrategia

Se tienen las presiones parciales de todos los reactivos y productos. Por lo tanto, se escribe la expresión de K_P y se sustituyen en ella las presiones parciales en atmosferas.

Respuesta

$$K_P = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} = \frac{(0.147)^2}{(6.00)(3.70)^3} = 7.11 \times 10^{-5}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 70 y 73.

ANALICE

Un error que suelen cometer los estudiantes cuando resuelven problemas de K_P es expresar las presiones en torr. Recuerde que estas presiones deben expresarse en atmosferas.

17.10 Relación entre K_P y K_c

Si la ecuación de los gases ideales se reordena, la concentración molar de un gas es

$$\left(\frac{n}{V}\right) = \frac{P}{RT} \quad \text{o} \quad M = \frac{P}{RT}$$

Si se sustituye P/RT por n/V en la expresión K_c del equilibrio $N_2-H_2-NH_3$ se obtiene la relación entre K_c y K_P de *esta* reacción.

$$K_c = \frac{[NH_3]^2}{[N_2][H_2]^3} = \frac{\left(\frac{P_{NH_3}}{RT}\right)^2}{\left(\frac{P_{N_2}}{RT}\right)\left(\frac{P_{H_2}}{RT}\right)^3} = \frac{(P_{NH_3})^2}{(P_{N_2})(P_{H_2})^3} \times \frac{\left(\frac{1}{RT}\right)^2}{\left(\frac{1}{RT}\right)^4}$$

$$= K_P(RT)^2 \qquad \text{o} \qquad K_P = K_c(RT)^{-2}$$

NALICE

Δn se refiere a la cantidad de moles de sustancias gaseosas de la ecuación balanceada, *no* a las del recipiente de la reacción.

En general, la relación entre K_c y K_P es

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \qquad \text{o} \qquad K_c = K_P(RT)^{-\Delta n} \qquad \Delta n = (n_{\text{prod gas}}) - (n_{\text{react gas}})$$

En reacciones en las que hay igual cantidad de moles de gases en ambos miembros de la ecuación, $\Delta n = 0$ y $K_P = K_c$.

En el ejemplo 17.1, se vio que en la reacción del amoniaco a 500 °C (o 773 K), $K_c = 0.286$. Este equilibrio podemos describirlo en términos de presiones parciales utilizando K_P.

$$NH_3(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g) \qquad \Delta n = 2 - 4 = -2$$

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} = (0.286)[(0.0821)(773)]^{-2} = 7.10 \times 10^{-5}$$

En esencia, éste es el mismo valor que se obtuvo en el ejemplo 17.13.

Sugerencia para resolver problemas Ponga atención en el valor de *R*

Para decidir qué valor de *R* usar cuando K_c se convierte en K_P, debe razonarse como sigue. K_c comprende concentraciones molares, cuyas unidades son mol/L; K_P implica presiones expresadas en atm. Por lo tanto, el valor adecuado de *R* para utilizar en estas conversiones debe incluir a estas unidades. Utilizamos $0.08206 \frac{L \cdot atm}{mol \cdot K}$, redondeado al número de cifras significativas de los datos del problema.

En las *reacciones en fase gaseosa*, la cantidad de sustancias presentes en el equilibrio puede calcularse ya sea con K_c o K_P. Los resultados son iguales independientemente del método que se utilice (cuando ambas se expresan en los mismos términos). A modo de ejemplo se resolverá el problema siguiente por ambos métodos.

Ejemplo 17.14 Cálculos con K_c y K_P

En un recipiente de 5.00 L a 448 °C se colocaron 10.0 g de $SbCl_5$ y se dejó que la reacción se efectuara hasta alcanzar el equilibrio. ¿Cuántos gramos de $SbCl_5$ hay en el equilibrio? Resuelva este problema *a*) usando K_c y concentraciones molares y *b*) usando K_P y presiones parciales.

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad K_c = 2.51 \times 10^{-2} \qquad \text{y} \qquad K_P = 1.48$$

a) Estrategia (uso de K_c)

Se calcula la concentración inicial de $SbCl_5$, se escribe el resumen de la reacción y se representan las concentraciones al equilibrio. A continuación, se sustituyen en la expresión de K_c para obtener las concentraciones al equilibrio.

a) Respuesta (uso de K_c)

Como se tiene K_c, se utilizan concentraciones. La concentración inicial de $SbCl_5$ es

$$[SbCl_5] = \frac{10.0 \text{ g de } SbCl_5}{5.00 \text{ L}} \times \frac{1 \text{ mol}}{299 \text{ g}} = SbCl_5\ 0.00669\ M$$

Sea x = mol/L de $SbCl_5$ que reacciona. En términos de concentraciones molares, el resumen de la reacción es

	$SbCl_5$	$\rightleftharpoons$	$SbCl_3$	+	Cl_2
inicial	$0.00669\ M$		0		0
cambio debido a la rxn	$-x\ M$		$+x\ M$		$+x\ M$
equilibrio	$(0.00669 - x)\ M$		$x\ M$		$x\ M$

$$K_c = \frac{[SbCl_3][Cl_2]}{[SbCl_5]}$$

$$2.51 \times 10^{-2} = \frac{(x)(x)}{0.00669 - x}$$

$$x^2 = 1.68 \times 10^{-4} - 2.51 \times 10^{-2}x$$

$$x^2 + 2.51 \times 10^{-2}x - 1.68 \times 10^{-4} = 0$$

La resolución con la fórmula cuadrática da

$$x = 5.49 \times 10^{-3} \qquad \text{y} \qquad -3.06 \times 10^{-2} \quad \text{(raíz extraña)}$$

$$[SbCl_5] = (0.00669 - x)\ M = (0.00669 - 0.00549)\ M = 1.20 \times 10^{-3}\ M$$

$$\underline{?}\text{ g de } SbCl_5 = 5.00 \text{ L} \times \frac{1.20 \times 10^{-3} \text{ mol}}{\text{L}} \times \frac{299 \text{ g}}{\text{mol}} = 1.79 \text{ g de } SbCl_5$$

Ahora se resolverá el mismo problema *usando K_P y presiones parciales*.

b) Estrategia (uso de K_P)

Se calcula la presión parcial inicial de $SbCl_5$ y se escribe el resumen de la reacción. La sustitución de las representaciones de las presiones parciales de equilibrio en la expresión de K_P da sus valores.

b) Respuesta (uso de K_P)

Se calcula la *presión* inicial del $SbCl_5$ en atmosferas, usando $PV = nRT$.

$$P_{SbCl_5} = \frac{nRT}{V} = \frac{\left[(10.0 \text{ g})\left(\frac{1 \text{ mol}}{299 \text{ g}}\right)\right]\left(0.0821 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}\right)(721 \text{ K})}{5.00 \text{ L}} = 0.396 \text{ atm}$$

▶ La *presión parcial* de cada sustancia es proporcional a *las moles* de esa sustancia.

Resulta obvio que $P_{SbCl_3} = 0$ y $P_{Cl_2} = 0$, ya que al inicio sólo hay $SbCl_5$. Se escribe el resumen de la reacción en términos de presiones en atmosferas, puesto que K_P se expresa como presiones en atmosferas.

Sea y = disminución de presión (atm) del $SbCl_5$ debido a la reacción. El resumen de la reacción en términos de presiones parciales es

	$SbCl_5$	$\rightleftharpoons$	$SbCl_3$ +	Cl_2
inicial	0.396 atm		0	0
debido a la rxn	$-y$ atm		$+y$ atm	$+y$ atm
equilibrio	$(0.396 - y)$ atm		y atm	y atm

$$K_P = \frac{(P_{SbCl_3})(P_{Cl_2})}{P_{SbCl_5}} = 1.48 = \frac{(y)(y)}{0.396 - y}$$

$$0.586 - 1.48y = y^2 \qquad y^2 + 1.48y - 0.586 = 0$$

▶ Si no se conociera el valor de K_P, éste podría haberse calculado a partir del valor conocido de K_c mediante la relación $K_P = K_c(RT)^{\Delta n}$.

Al aplicar la fórmula cuadrática se obtiene

$$y = 0.325 \quad \text{y} \quad -1.80 \text{ (raíz extraña)}$$

$$P_{SbCl_5} = (0.396 - y) = (0.396 - 0.325) = 0.071 \text{ atm}$$

Para calcular las moles de $SbCl_5$ se emplea la ley del gas ideal: $PV = nRT$.

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{(0.071 \text{ atm})(5.00 \text{ L})}{\left(0.0821 \frac{\text{L} \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}}\right)(721 \text{ K})} = 0.0060 \text{ mol de } SbCl_5$$

$$\underline{?} \text{ g de } SbCl_5 = 0.0060 \text{ mol} \times \frac{299 \text{ g}}{\text{mol}} = \boxed{1.8 \text{ g de } SbCl_5}$$

▶ Como puede verse, se obtiene prácticamente el mismo resultado por ambos métodos, dentro del redondeo.

Ahora debe resolver los ejercicios 75 y 78.

17.11 Equilibrios heterogéneos

Hasta este punto, sólo se han considerado equilibrios en los que intervienen especies en una sola fase, esto es, **equilibrios homogéneos**. Los **equilibrios heterogéneos** abarcan a especies en más de una fase. Considere la siguiente reacción reversible a 25 °C.

$$2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + O_2(g)$$

Cuando este sistema alcanza el equilibrio, están presentes un sólido, un líquido y un gas. Los cambios de presión no afectan de manera significativa a sólidos ni líquidos. En termodinámica, la definición fundamental de la constante de equilibrio se da en términos de las actividades de las sustancias que intervienen.

Para todo sólido o líquido puros, la actividad se toma como 1 (sección 17.2); por tal razón, los líquidos puros y sólidos puros *no* aparecen en la expresión de K de equilibrios heterogéneos.

Así, para la reacción

$$2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + O_2(g) \qquad K_c = [O_2] \qquad \text{y} \qquad K_P = P_{O_2}$$

Estas expresiones de constante de equilibrio indican que el equilibrio existe y está dado por la temperatura de *una y sólo una* concentración y la presión parcial de oxígeno en contacto con mercurio líquido y óxido de mercurio(II) sólido.

© Charles Steele

▶ La reacción de descomposición

$$2HgO(s) \rightleftharpoons 2Hg(\ell) + O_2(g)$$

Aquí, la reacción no está en equilibrio porque se está dejando escapar el gas O_2.

Ejemplo 17.15 K_c y K_P de equilibrios heterogéneos

Escriba K_c y K_P de las reacciones reversibles siguientes.

a) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$

b) $2NH_3(g) + H_2SO_4(\ell) \rightleftharpoons (NH_4)_2SO_4(s)$

c) $S(s) + H_2SO_3(ac) \rightleftharpoons H_2S_2O_3(ac)$

Estrategia

Aplicamos la definición de K_c y K_P a cada reacción.

Respuesta

a) $K_c = \dfrac{[SO_2]^2}{[O_2]^3}$ $\qquad K_p = \dfrac{(P_{SO_2})^2}{(P_{O_2})^3}$

b) $K_c = \dfrac{1}{[NH_3]^2} = [NH_3]^{-2}$ $\qquad K_P = \dfrac{1}{(P_{NH_3})^2} = (P_{NH_3})^{-2}$

c) $K_c = \dfrac{[H_2S_2O_3]}{[H_2SO_3]}$ $\qquad K_P$ indefinida, no hay gases involucrados

A NALICE

Recuerde que las concentraciones o presiones de líquidos puros y sólidos puros no aparecen en las expresiones de constante de equilibrio.

Ejemplo 17.16 Equilibrios heterogéneos

El valor de K_P de la descomposición térmica del clorato de potasio es de 27 a cierta temperatura elevada. ¿Cuál es la presión parcial del oxígeno en un recipiente cerrado en el cual el siguiente sistema se encuentra en equilibrio a la temperatura dada? (Esta reacción puede ser peligrosa.)

$$2KClO_3(s) \overset{\text{calor}}{\rightleftharpoons} 2KCl(s) + 3O_2(g)$$

Estrategia

Dado que intervienen dos sólidos ($KClO_3$ y KCl) y sólo un gas (O_2), se puede advertir que K_P sólo involucra la presión parcial del O_2; esto es, $K_P = (P_{O_2})^3$.

Respuesta

Se tiene que

$$K_P = (P_{O_2})^3 = 27$$

Sea x atm $= P_{O_2}$ en el equilibrio. Entonces, se tiene

$$(P_{O_2})^3 = 27 = x^3 \qquad x = 3.0 \text{ atm}$$

Esto nos indica que la presión parcial del oxígeno en el equilibrio es de 3.0 atm.

Ahora debe resolver los ejercicios 80 y 91.

17.12 Relación entre ΔG^0_{rxn} y la constante de equilibrio

Considere, en términos termodinámicos, lo que sucede cuando dos sustancias se mezclan a temperatura y presión constantes. Primero, como resultado de la mezcla, por lo general hay un incremento de entropía debido al aumento de desorden. Si las dos sustancias reaccionan entre sí, la reacción química se inicia, y se absorbe o desprende calor, y cambian las concentraciones de las sustancias de la mezcla. Un cambio adicional de entropía, que depende de los cambios de la naturaleza de los reactivos y productos, también comienza a tener lugar. El desprendimiento o absorción de energía calorífica, los cambios de entropía y los cambios de concentración siguen alterándose hasta que se establece el equilibrio. Se puede alcanzar el equilibrio con cantidades grandes de productos formados, sin que virtualmente ninguno de los reactivos haya cambiado, o con *cualquier* combinación intermedia de concentraciones.

▶ Los estados termodinámicos estándar son 1) sólidos puros o líquidos puros a 1 atm, 2) soluciones de concentración uno-molar y 3) gases a la presión parcial de 1 atm.

El cambio estándar de energía libre de una reacción es ΔG^0_{rxn}. Éste es el cambio de energía libre que acompañaría a la conversión *completa* de todos los reactivos presentes al inicio en condiciones estándares en *todos* los productos en condiciones estándar (consulte la sección 15.16). El cambio de energía a cualquier otra concentración o presión es ΔG_{rxn} (sin el superíndice cero). Las dos magnitudes se relacionan mediante la ecuación

$$\Delta G_{rxn} = \Delta G^0_{rxn} + RT \ln Q$$

R es la constante universal de los gases, T es la temperatura absoluta y Q es el cociente de reacción. Cuando un sistema está *en equilibrio*, $\Delta G_{rxn} = 0$ (consulte la sección 15.16) y $Q = K$. Recuerde que el cociente de reacción puede representar a concentraciones (o presiones parciales) de productos y reactivos que no están en equilibrio. Conforme la reacción se va efectuando, la energía libre de la mezcla y las concentraciones cambian hasta que se alcanza el equilibrio $\Delta G_{rxn} = 0$, y las concentraciones de productos y reactivos satisfacen la constante de equilibrio. En ese punto, Q viene a ser igual a K (consulte la sección 17.4). Por lo tanto,

$$0 = \Delta G^0_{rxn} + RT \ln K \quad \text{(en equilibrio)}$$

Reordenando se obtiene

$$\Delta G^0_{rxn} = -RT \ln K$$

A NALICE

Las unidades de energía de R deben coincidir con las de ΔG^0. Por lo general, se utiliza

$R = 8.314$ J/mol · K

Esta ecuación muestra la relación entre el cambio estándar de energía libre y la *constante de equilibrio termodinámica*.

En la reacción generalizada siguiente, la **constante de equilibrio termodinámica** se define en términos de las actividades de las especies que participan.

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD \qquad K = \frac{(a_C)^c\,(a_D)^d}{(a_A)^a\,(a_B)^b}$$

donde a_A es la actividad de la sustancia A, y así sucesivamente (consulte la sección 17.2). La expresión de acción de masas con la que están relacionadas comprende los términos de concentración de todas las especies en solución y de presión parcial de gases.

▶ En electroquímica (consulte el capítulo 21), se encontrarán cálculos de equilibrio de especies en solución y gaseosas.

Cuando la relación $\Delta G^0_{rxn} = -RT \ln K$ se emplea con

1. todos los reactivos y productos gaseosos, K representa a K_P;
2. todos los reactivos y productos en solución, K representa a K_c;
3. una mezcla de reactivos en solución y gaseosos, K representa a la constante de equilibrio termodinámica y no se hace la distinción entre K_c y K_P.

En la figura 17.4 se muestran las relaciones entre energía libre y equilibrio. El extremo *izquierdo* de cada curva representa a la energía libre total de los reactivos y el extremo *derecho* de cada curva representa a la energía libre total de productos en condiciones de estado estándar. La diferencia entre ellas es ΔG^0_{rxn}; al igual que K, ΔG^0_{rxn} sólo depende de la temperatura y es constante para cualquier reacción dada.

De la ecuación precedente en la que se relacionan ΔG^0_{rxn} y K, se advierte que cuando ΔG^0_{rxn} es negativo, ln K *debe* ser positivo y K es mayor que 1, lo que indica que en el equilibrio los productos preponderan sobre los reactivos. Este caso se ilustra en la figura 17.4a. Cuando ΔG^0_{rxn} es positivo, ln K *debe* ser negativo y K es menor que 1. Esto indica que en el equilibrio, los reactivos tienen preponderancia sobre los productos (figura 17.4b). En el *raro* caso de una reacción química en la cual $\Delta G^0_{rxn} = 0$, entonces $K = 1$ y el numerador y denominador deben ser iguales en la expresión de la constante de equilibrio (esto es, $[C]^c[D]^{d\cdots} = [A]^a[B]^{b\cdots}$ …). Estas relaciones se resumen como sigue.

ΔG^0_{rxn}	K	Formación de productos
$\Delta G^0_{rxn} < 0$	$K > 1$	Los productos predominan sobre los reactivos en el equilibrio
$\Delta G^0_{rxn} = 0$	$K = 1$	En el equilibrio cuando $[C]^c[D]^d \ldots = [A]^a[B]^b \ldots$ (muy raro)
$\Delta G^0_{rxn} > 0$	$K < 1$	Los reactivos predominan sobre los productos en el equilibrio

La reacción es espontánea en la dirección directa (se favorece la formación de productos)
$\Delta G^0 < 0, K > 1$

La reacción es espontánea en la dirección inversa (se favorece la formación de reactivos)
$\Delta G^0 > 0, K < 1$

Aumento de energía libre, G
$\Delta G^0 < 0$ (negativo)
$Q < K$
$Q > K$
$Q = K$
Sólo reactivos
Mezcla de equilibrio
Sólo productos
Coordenada de reacción

Aumento de energía libre, G
$\Delta G^0 > 0$ (positivo)
$Q > K$
$Q < K$
$Q = K$
Sólo reactivos
Mezcla de equilibrio
Sólo productos
Coordenada de reacción

A Este cambio es negativo para ΔG^0, lo cual indica que la reacción es espontánea (favorece la formación de productos); el conjunto de sólo productos sería más estable que el conjunto de sólo reactivos. Sin embargo, *la mezcla de reactivos y productos que corresponde al mínimo de la curva es aún más estable y representa a la mezcla de equilibrio.* Puesto que ΔG^0 es negativo, $K > 1$ y la mezcla de equilibrio contiene más productos que reactivos. En cualquier punto de la curva, la comparación de Q y K indica la dirección en que debe proceder la reacción para llegar al equilibrio, esto es, qué trayecto es "descendente" en energía libre.

B La gráfica corresponde a ΔG^0 positivo, de modo que la reacción es no espontánea (favorece la formación de reactivos). En este caso $K < 1$ y la mezcla de equilibrio contiene más reactivos que productos.

Figura 17.4 Variación de la energía libre total de una reacción reversible llevada a cabo a T constante. El cambio de energía libre *estándar*, ΔG^0, representa al cambio de energía libre de la conversión *completa* de reactivos a productos (ambos a concentraciones de estado estándar: 1 M o 1 atm).

La dirección del acercamiento al equilibrio y el cambio de energía libre real (ΔG_{rxn}) *no* son constantes, porque varían con las condiciones y las concentraciones iniciales. Si las concentraciones iniciales corresponden a $Q < K$, la aproximación al equilibrio va de izquierda a derecha en las curvas de la figura 17.4 y la reacción directa predomina. Si $Q > K$, el acercamiento al equilibrio va de derecha a izquierda y la reacción inversa predomina.

La magnitud de ΔG^0_{rxn} indica el *grado* al que ocurre la reacción química en condiciones de estado estándar; esto es, cuán lejos va la reacción hacia la formación de productos antes de alcanzar el equilibrio. Cuanto más negativo es el valor de ΔG^0_{rxn}, tanto más grande es el valor de K y la formación de productos es más favorable. En ocasiones se piensa que algunas reacciones llegan a ser "completas". En general, los valores de ΔG^0_{rxn} de estas reacciones son *muy negativos*. Cuanto más positivo es el valor de ΔG^0_{rxn}, tanto más pequeño es el valor de K y la formación de productos es menos favorable.

Recuerde (sección 15.16) que si la temperatura *no* es de 25 °C, debe calcular ΔG^0 para la reacción a partir de la ecuación

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

utilizando valores tabulados de ΔH^0_f y S^0 como se enlistan en el apéndice K. Revise los ejemplos 15.19 y 15.20.

Ejemplo 17.17 K frente a ΔG^0_{rxn}

Utilice los datos del apéndice K para calcular K_P de la siguiente reacción a 25 °C.

$$2N_2O(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + O_2(g)$$

Estrategia

La temperatura es de 25 °C; por lo tanto, ΔG^0_{rxn} de la reacción se evalúa a partir de los valores de ΔG^0_f del apéndice K. En la reacción sólo participan gases, así que K es K_P. Esto significa que $\Delta G^0_{rxn} = -RT \ln K_P$, de donde se despeja K_P.

▶ Las unidades se cancelan cuando ΔG^0 se expresa en joules por mol, lo que significa que debe interpretarse "por mol de reacción"; esto es, para la cantidad de moles de cada sustancia que aparece en la ecuación balanceada.

▶ En algunas calculadoras, e^x se evalúa como sigue: introduzca el valor de *x*, luego oprima [INV] seguida de [ln *x*].

Respuesta

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = [2\Delta G^0_{\text{f N}_2\text{(g)}} + \Delta G^0_{\text{f O}_2\text{(g)}}] - [2\Delta G^0_{\text{f N}_2\text{O(g)}}]$$
$$= [2(0) + 0] - [2(104.2)] = -208.4 \text{ kJ/mol, o } -2.084 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

Esta reacción es en fase gaseosa; por lo tanto, ΔG^0_{rxn} se relaciona con K_P mediante

$$\Delta G = -RT \ln K$$
$$\ln K_P = \frac{\Delta G^0_{\text{rxn}}}{-RT} = \frac{-2.084 \times 10^5 \text{ J/mol}}{-(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298\text{K})} = 84.1$$
$$K_P = e^{84.1} = 3.3 \times 10^{36}$$

El valor muy grande de K_P nos indica que el equilibrio está *muy* desplazado hacia la derecha. Sin embargo, esta reacción es tan lenta a 25 °C que muy poco N_2O se descompone a N_2 y O_2 a esa temperatura.

Ahora debe resolver el ejercicio 84.

Ejemplo 17.18 *K* frente a ΔG^0_{rxn}

En los ejemplos 15.19 y 15.20 se calculó el valor de ΔG^0_{rxn} de la reacción siguiente a 25 °C y se encontró que fue de +173.1 kJ/mol. Calcule K_P de esta reacción a 25 °C.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Estrategia

En este ejemplo se usa $\Delta G^0_{\text{rxn}} = -RT \ln K_P$.

NALICE

Las unidades de energía de ΔG suelen darse en kJ, de modo que hay que hacer la conversión a J para que concuerden con las de *R*.

Respuesta

$$\Delta G^0_{\text{rxn}} = -RT \ln K_P$$
$$\ln K_P = \frac{\Delta G^0_{\text{rxn}}}{-RT} = \frac{1.731 \times 10^5 \text{ J/mol}}{-(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K})}$$
$$= -69.9$$
$$K_P = e^{-69.9} = 4.4 \times 10^{-31}$$

Este número muy pequeño indica que en el equilibrio no hay casi conversión de N_2 y O_2 a NO a 25 °C. Para fines prácticos, la reacción no ocurre a 25 °C.

Ahora debe resolver el ejercicio 86.

Una aplicación muy importante de las relaciones de esta sección es el uso de los valores medidos de *K* para calcular ΔG^0_{rxn}.

Ejemplo 17.19 *K* frente a ΔG^0_{rxn}

La constante de equilibrio, K_P, de la reacción siguiente es de 5.04×10^{17} a 25 °C. Calcule ΔG^0_{298} de hidrogenación de etileno para formar etano.

$$C_2H_4(g) + H_2(g) \rightleftharpoons C_2H_6(g)$$

Estrategia

Se utiliza la relación entre ΔG^0 y K_P.

Respuesta

$$\Delta G^0_{298} = -RT \ln K_P$$
$$= -(8.314 \text{ J/mol}\cdot\text{K})(298 \text{ K}) \ln(5.04 \times 10^{17})$$
$$= -1.01 \times 10^5 \text{ J/mol}$$
$$= -101 \text{ kJ/mol}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 88a).

17.13 Evaluación de las constantes de equilibrio a temperaturas diferentes

Los químicos han determinado las constantes de equilibrio de miles de reacciones. Por ello sería una tarea enorme catalogar estas constantes a cada temperatura de interés de cada reacción. Por fortuna, no hay necesidad de hacer esto. Si se determina la constante de equilibrio, ΔH^0, de una reacción a una temperatura, T_1, y también su ΔH^0, puede estimarse la constante de equilibrio a una segunda temperatura, T_2, mediante la **ecuación de van't Hoff**.

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_T}\right) = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Por lo tanto, si se conoce ΔH^0 de una reacción y K a una temperatura dada (p. ej., a 298 K), se puede emplear la ecuación de van't Hoff para calcular el valor de K a otra temperatura cualquiera.

▶ La ecuación de van't Hoff supone que ΔH^0 no se modifica con la temperatura. Esto no es, de manera estricta, cierto; sin embargo, la variación es generalmente pequeña. Por lo tanto, esta ecuación da una buena estimación de K_T.

▶ Compare la forma de esta ecuación con la ecuación de Arrhenius (consulte la sección 16.8) y la ecuación de Clausius-Clapeyron (consulte la sección 13.9).

Ejemplo 17.20 Evaluación de K_P a temperaturas diferentes

En el ejemplo 17.18 se encontró que $K_P = 4.4 \times 10^{-31}$ a 25 °C (298 K) de la reacción siguiente. Para esta reacción, $\Delta H^0 = 180.5$ kJ/mol. Calcule K_P a 2400 K.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

Estrategia

Se tienen K_P a una temperatura (25 °C) y el valor de ΔH^0. También se tiene la segunda temperatura, 2400 K. Estos datos permiten calcular el miembro derecho de la ecuación de van't Hoff, con lo cual se obtiene (K_{T_2}/K_{T_1}). Como se conoce K_{T_1}, se puede obtener el valor de K_{T_2}.

Respuesta

Sea $T_1 = 298$ K y $T_2 = 2400$ K. Entonces,

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Primero evaluaremos el miembro derecho de la ecuación.

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{1.805 \times 10^5 \text{ J/mol}}{8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}}\left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{2400 \text{ K}}\right) = 63.8$$

Ahora se toma de ambos miembros el antilogaritmo.

$$\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}} = e^{63.8} = 5.1 \times 10^{27}$$

Si se despeja K_{T_2} y se sustituye el valor conocido de K_{T_1}, se obtiene

$$K_{T_2} = (5.1 \times 10^{27})(K_{T_1}) = (5.1 \times 10^{27})(4.4 \times 10^{-31}) = 2.2 \times 10^{-3} \text{ a 2400 K}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 88b-f).

▶ 2400 K es una temperatura típica dentro de las cámaras de combustión de los motores de automóvil. Durante la combustión de la gasolina hay grandes cantidades de N_2 y O_2 debido a que la gasolina se mezcla con aire.

ANALICE

El valor positivo de ΔH^0 nos indica que la reacción es endotérmica. Así, es razonable que la constante de equilibrio sea más grande (2.2×10^{-3} comparada con 4.4×10^{-31}) a temperaturas más altas que 2400 K.

Sugerencia para resolver problemas Use el dato de K correcto

Los valores de K que aparecen en la ecuación de van't Hoff representan a la *constante de equilibrio termodinámica* (consulte la sección 17.12). En una reacción en fase gaseosa (como la del ejemplo 17.20), K representa a K_P; si se tiene el valor de K_c, éste debe convertirse a K_P (consulte la sección 17.10) antes de usar la ecuación de van't Hoff.

▶ El valor de K_P puede convertirse a K_c mediante la relación $K_c = K_P(RT)^{-\Delta n}$ (consulte la sección 17.10).

En el ejemplo 17.20 se vio que K_{T_2} (K_P a 2400 K) es muy pequeño, lo cual indica que el equilibrio favorece a N_2 y O_2, en lugar de a NO. Sin embargo, K_{T_2} es mucho más grande que K_{T_1}, que es de 4.4×10^{-31}. A 2400 K, hay una cantidad significativamente mayor de NO en el equilibrio, respecto de la que hay de N_2 y O_2, que a 298 K. Por tal razón, los automóviles expulsan hacia la atmosfera cantidades pequeñas de NO, suficientes para causar graves problemas de contaminación. Los convertidores catalíticos (consulte la sección 16.9) se diseñaron para catalizar la descomposición del NO a N_2 y O_2.

$$2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$$

Esta reacción es espontánea. Los catalizadores no desplazan la posición de equilibrio ni favorecen el consumo o la formación de NO. Los catalizadores sólo permiten alcanzar el equilibrio con más rapidez. El factor tiempo es muy importante, pues el NO permanece en el sistema de escape de los automóviles un tiempo muy breve.

TÉRMINOS CLAVE

Actividad (de un componente de una mezcla ideal) Cantidad adimensional cuya magnitud es igual a la concentración molar en una solución ideal, igual a la presión parcial (en atmosferas) en una mezcla de gases ideales y se define como 1 en sólidos o líquidos puros.

Cociente de reacción (*Q*) Expresión de acción de masas bajo cualquier conjunto de condiciones (no necesariamente el equilibrio); su magnitud relativa a *K* determina la dirección en la que debe ocurrir la reacción para alcanzar el equilibrio.

Constante de equilibrio (*K*) Cantidad adimensional que indica el grado al que ocurre una reacción reversible. *K* varía con la temperatura.

Constante de equilibrio termodinámica Constante de equilibrio definida en términos de las actividades de los productos y reactivos.

Ecuación de van't Hoff Relación entre ΔH^0 para una reacción y sus constantes de equilibrio a dos temperaturas diferentes.

Equilibrio dinámico Equilibrio en el cual los procesos ocurren de manera continua, sin cambio *neto* alguno.

Equilibrio heterogéneo Equilibrio que involucran especies en más de una fase.

Equilibrio homogéneo Equilibrio en el que participan especies en una sola fase; esto es, todos gases, todos líquidos o todos sólidos.

Equilibrio químico Estado de equilibrio dinámico en el cual las velocidades de las reacciones directa e inversa son iguales; no hay cambio neto en las concentraciones de los reactivos o productos mientras un sistema está en equilibrio.

Expresión de acción de masas En una reacción reversible,

$$aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$$

el producto de las concentraciones molares de los productos (especies de la derecha), cada cual elevada a la potencia que corresponde a su coeficiente en la ecuación química balanceada, dividida entre el producto de las concentraciones de los reactivos (especies de la izquierda), cada cual elevada a la potencia que corresponde a su coeficiente en la ecuación química balanceada. En el equilibrio, la expresión de acción de masas es igual a *K*; en otra condición, ésta es *Q*.

$$\frac{[C]^c[D]^d}{[A]^a[B]^b} = Q \text{ o, en el equilibrio, } K_c$$

K_c Constante de equilibrio con las cantidades de reactivos y productos expresadas como concentraciones molares.

K_P Constante de equilibrio en la que las cantidades de reactivos y productos se expresan como presiones parciales.

Principio de LeChatelier Si un sistema en equilibrio se somete a un estrés, el sistema se desplaza en la dirección en que se contrarresta el estrés, para desplazarse a un nuevo estado de equilibrio.

Reacciones reversibles Reacciones que no llegan a ser completas y tienen lugar tanto en la dirección inversa como en la directa.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Conceptos básicos

1. Defina y ejemplifique los términos siguientes: *a*) reacción reversible, *b*) equilibrio estático, *c*) constante de equilibrio.

2. Las constantes de equilibrio no tienen unidades. Explique por qué.

3. Indique la diferencia entre los términos *equilibrio estático* y *equilibrio dinámico*. ¿Qué tipo de equilibrio representa el equilibrio químico?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

4. *a*) Describa tres ejemplos de equilibrio estático. *b*) Describa tres ejemplos de equilibrio dinámico (además del equilibrio químico).

5. Explique el significado de *a*) un valor muy grande de *K*, *b*) un valor muy pequeño de *K* y *c*) un valor de *K* aproximadamente igual a 1.

6. ¿Qué puede decirse sobre la magnitud de la constante de equilibrio de una reacción cuyo equilibrio está desplazado a la derecha? ¿A la izquierda?

7. ¿Qué relación hay entre el equilibrio y la velocidad de procesos opuestos?

8. ¿Qué indica el valor de una constante de equilibrio acerca del tiempo que se requiere para que la reacción llegue al equilibrio?

9. Cuando se tiene el valor de una constante de equilibrio, también es necesario escribir la ecuación química balanceada. ¿Por qué? Cite ejemplos para sustentar su explicación.

10. *a*) ¿Qué relación existe entre la constante de equilibrio y las constantes de velocidad directa e inversa? *b*) ¿Pueden las expresiones de velocidad de las reacciones directa e inversa escribirse a partir de la ecuación química balanceada? Explique su respuesta. *c*) ¿Puede la expresión de la constante de equilibrio escribirse a partir de la ecuación química balanceada? Explique su respuesta.

11. *a*) Trace curvas semejantes a las de la figura 17.2 para los cambios de concentración respecto del tiempo de la reacción

$$3A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$$

suponiendo que *K* es mucho mayor que 1. En cada caso, considere que al inicio A y B tienen la misma concentración y que C y D no están presentes. *b*) Repita el inciso *a*) en el caso en el que *K* es mucho menor que 1.

12. *a*) Trace curvas semejantes a las de la figura 17.2 de los cambios de concentración respecto del tiempo de la reacción

$$2A(g) + B(g) \rightleftharpoons 2C(g)$$

suponiendo que *K* es mucho mayor que 1. En cada caso, considere que al inicio A y B tienen la misma concentración y que C no está presente. *b*) Repita el inciso *a*) en el caso en el que *K* es mucho menor que 1.

13. A cierta temperatura, la reacción

$$N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$$

tiene una constante de equilibrio K_c numéricamente igual a 1. Indique si cada enunciado siguiente es verdadero o falso y explique por qué. *a*) Una mezcla en equilibrio debe tener una concentración de H_2 tres veces mayor que la N_2 y la concentración de NH_3 del doble de la de H_2. *b*) Una mezcla en equilibrio debe tener una concentración de H_2 tres veces mayor que la N_2. *c*) Una mezcla en la cual la concentración de H_2 sea el triple de la de N_2 *y* donde la concentración de NH_3 sea el doble de la de N_2 puede ser una mezcla en equilibrio. *d*) Una mezcla en la que la concentración de cada reactivo y cada producto es 1 *M*, es una mezcla en equilibrio. *e*) Toda mezcla en la que las concentraciones de todos los reactivos y productos sean iguales es una mezcla en equilibrio. *f*) Una mezcla en equilibrio debe tener concentraciones iguales de todos los reactivos y productos.

14. ¿Por qué se omiten las concentraciones de líquidos y sólidos puros de las expresiones de las constantes de equilibrio?

15. Considere los compuestos siguientes, en el estado indicado, como posibles reactivos o productos de una reacción química. ¿Cuáles de estos compuestos deben omitirse de la expresión de la constante de equilibrio? Explique su respuesta. $H_2O(s)$, $H_2O(\ell)$, $H_2O(g)$, $HCl(g)$, $HCl(ac)$, $NaHCO_3(s)$, $CH_3OH(\ell)$, $CH_3OH(ac)$, $Cl_2(ac)$, $N_2(g)$, $NH_3(\ell)$, $CO(g)$ y $Fe_2O_3(s)$.

16. Considere los compuestos siguientes, en el estado indicado, como posibles reactivos o productos de una reacción química. ¿Cuáles de estos compuestos deben omitirse de la expresión de la constante de equilibrio? Explique su respuesta. $CaCO_3(s)$, $H_2SO_4(\ell)$, $NaOH(s)$, $NaOH(ac)$, $O_2(g)$, $CH_3COOH(\ell)$, $CH_3COOH(ac)$, $HI(g)$, $I_2(s)$, C(grafito) y $SO_3(g)$.

Expresión de la constante de equilibrio y valor de *K*

17. Escriba la expresión de K_c de las siguientes reacciones:

a) $CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$
b) $SrCO_3(s) \rightleftharpoons SrO(s) + CO_2(g)$
c) $2CHCl_3(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2CH_4(g) + 3Cl_2(g)$
d) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g)$
e) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$

18. Escriba la expresión de K_c de las siguientes reacciones:

a) $2H_2O(g) + 2SO_2(g) \rightleftharpoons 2H_2S(g) + 3O_2(g)$
b) $4NH_3(g) + 5O_2(g) \rightleftharpoons 4NO(g) + 6H_2O(g)$
c) $PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$
d) $NaF(s) + H_2SO_4(\ell) \rightleftharpoons NaHSO_4(s) + HF(g)$
e) $2SO_3(g) \rightleftharpoons 2SO_2(g) + O_2(g)$

19. Escriba la expresión de K_c de las siguientes reacciones:

a) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$
b) $2NO_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + O_2(g)$
c) $2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(\ell)$
d) $P_4(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons P_4O_6(s)$
e) $N\ (g) + O\ (g) \rightleftharpoons 2NO(g)$

20. Escriba la expresión de K_c de las siguientes reacciones:

a) $2H_2O_2(g) \rightleftharpoons 2H_2O(g) + O_2(g)$
b) $2ZnS(s) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$
c) $NH_3(g) + HCl(g) \rightleftharpoons NH_4Cl(s)$
d) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
e) $2Cl_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 4HCl(g) + O_2(g)$

21. Escriba la expresión de K_c de las siguientes reacciones:

a) $TlCl_3(s) \rightleftharpoons TlCl(s) + Cl_2(g)$
b) $CuCl_4^{2-}(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 4Cl^-(ac)$
c) $2O_3(g) \rightleftharpoons 3O_2(g)$
d) $4H_3O^+(ac) + 2Cl^-(ac) + MnO_2(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + 6H\ O(\ell) + Cl\ (ac)$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

22. Con base en el valor de la constante de equilibrio, seleccione las reacciones donde sea favorable la formación de *productos*.
a) $NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)$ $K = 1.8 \times 10^{-5}$
b) $Au^+(ac) + 2CN^-(ac) \rightleftharpoons [Au(CN)_2]^-(ac)$ $K = 2 \times 10^{38}$
c) $PbC_2O_4(s) \rightleftharpoons Pb^{2+}(ac) + C_2O_4^{2-}(ac)$ $K = 4.8$
d) $HS^-(ac) + H^+(ac) \rightleftharpoons H_2S(ac)$ $K = 1.0 \times 10^7$

23. Con base en el valor de la constante de equilibrio, seleccione las reacciones donde sea favorable la formación de *reactivos*.
a) $H_2O(\ell) \rightleftharpoons H^+(ac) + OH^-(ac)$ $K = 1.0 \times 10^{-14}$
b) $[AlF_6]^{3-}(ac) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 6F^-(ac)$ $K = 2 \times 10^{-24}$
c) $Ca_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Ca^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac)$ $K = 1 \times 10^{-25}$
d) $2Fe^{3+}(ac) + 3S^{2-}(ac) \rightleftharpoons Fe_2S_3(s)$ $K = 1 \times 10^{88}$

Cálculo de *K*

24. La reacción entre nitrógeno y oxígeno para formar NO(g) se representa mediante la ecuación química

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g)$$

A 1500 K, las concentraciones al equilibrio de los gases son: 1.7×10^{-3} mol/L de O_2, 6.4×10^{-3} mol/L de N_2, 1.1×10^{-5} mol/L de NO. Con estos datos, calcule el valor K_c a 1500 K.

25. A temperatura elevada, el BrF_5 establece el equilibrio siguiente.

$$2BrF_5(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + 5F_2(g)$$

A 1500 K, las concentraciones al equilibrio de los gases son: 0.0064 mol/L de BrF_5, 0.0018 mol/L de Br_2, 0.0090 mol/L de F_2. Calcule el valor de K_c.

26. A cierta temperatura, la reacción

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

está en equilibrio cuando la concentración de PCl_3, Cl_2 y PCl_5 es 10, 9.0 y 12 mol/ L, respectivamente. Calcule el valor de K_c de esta reacción a esa temperatura.

27. El valor de la constante de equilibrio, K_c, de la reacción

$$CO(g) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO_2(g) + H_2(g)$$

es de 1.845 a una temperatura dada. En un recipiente de 1.00 L se colocan 0.500 mol de CO y 0.500 mol de H_2O a esta temperatura y se deja que la reacción llegue el equilibrio. ¿Cuál es la concentración de todas las sustancias presentes en el equilibrio?

28. Dato: $A(g) + B(g) \rightleftharpoons C(g) + 2D(g)$
En un recipiente de 0.400 L se colocan una mol de A y una mol de B. Luego de que se establece el equilibrio, hay 0.20 mol de C en el recipiente. Calcule la constante de equilibrio, K_c, de la reacción.

29. La reacción

$$2NO\ (g) \rightleftharpoons N_2O_4(g)$$

tiene una constante de equilibrio, K_c, de 170 a 25 °C. Si 2.0 $\times 10^{-3}$ mol de NO_2 están presentes en un matraz de 10. L con 1.5×10^{-3} mol de N_2O_4, ¿el sistema está en equilibrio? Si no es así, ¿las concentraciones de NO_2 aumentan o disminuyen conforme el sistema procede al equilibrio?

30. Para la siguiente ecuación, $K_c = 7.9 \times 10^{11}$ a 500 K.

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

Calcule el valor de K_c para las siguientes reacciones
a) $\frac{1}{2}H_2(g) + \frac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons HBr(g)$ $K_c = ?$
b) $2HBr(g) \rightleftharpoons H_2(g) + Br_2(g)$ $K_c = ?$
c) $4HBr(g) \rightleftharpoons 2H_2(g) + 2Br_2(g)$ $K_c = ?$

31. El cloruro de nitrosilo, NOCl, se descompone a NO y Cl_2 a altas temperaturas.

$$2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g)$$

Suponga que se agregan 2.00 mol de NOCl en un matraz de 1.0 L y alcanza una temperatura de 462 °C. Cuando se establece el equilibrio, 0.66 mol de NO están presentes. Calcule la constante de equilibrio, K_c, para la reacción de descomposición a partir de estos datos.

32. Una mezcla al equilibrio contiene 3.00 mol de CO, 2.00 mol de Cl_2 y 9.00 mol $COCl_2$ en un matraz de reacción de 50.0 L a 800 K. Calcule el valor de la constante de equilibrio, K_c, para la reacción $CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$ a esta temperatura.

33. En un recipiente de volumen fijo, se mezcla NO y O_2 a 1000 K. Su concentración inicial es de 0.0200 mol/L y 0.0300 mol/L, respectivamente. Cuando la reacción

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

llega al equilibrio, la concentración de NO_2 es de 2.2×10^{-3} mol/L; calcule *a*) la concentración de NO en el equilibrio, *b*) la concentración de O_2 en el equilibrio y *c*) la constante de equilibrio, K_c, de la reacción.

34. El pentacloruro de antimonio se descompone en una reacción en fase gaseosa a temperatura elevada.

$$SbCl_5(g) \rightleftharpoons SbCl_3(g) + Cl_2(g)$$

a) A cierta temperatura se encuentra que una mezcla en equilibrio en un recipiente de 5.00 L contiene 6.91 g de $SbCl_5$, 16.45 g de $SbCl_3$ y 5.11 g de Cl_2. Evalúe K_c. *b*) Si al recipiente de 5.00 L se añaden 25.0 gramos de $SbCl_5$ y se deja que se establezca el equilibrio a la temperatura del inciso *a*), ¿cuáles serán las concentraciones al equilibrio de todas las especies?

35. A temperatura y presión estándar, la constante de equilibrio, K_c, de la ecuación siguiente es igual a 0.021.

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio, K_c, de la ecuación inversa.

36. La constante de equilibrio, K_c, de la reacción siguiente es de 1538 a 1800 °C.

$$2NO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Calcule la constante de equilibrio, K_c, de la ecuación inversa.

Cociente de reacción, *Q*

37. Defina el cociente de reacción, *Q*. Mencione la diferencia entre *Q* y *K*.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

38. ¿Por qué es útil comparar Q con K? ¿Cuál es la situación cuando *a*) $Q = K$, *b*) $Q < K$, *c*) $Q > K$?

39. ¿Qué comparación puede hacerse entre la forma del cociente de reacción y la de la constante de equilibrio? ¿Cuál es la diferencia entre ambas expresiones?

40. Si el cociente de reacción es mayor que la constante de equilibrio, ¿qué sucede con la reacción? ¿Qué sucede si $Q < K$?

41. El valor de K_c de la reacción

$$Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2ClF(g)$$

es de 19.9. ¿Qué sucedería en una mezcla de reacción que al inicio contiene $[Cl_2]$ = 0.5 mol/L, $[F_2]$ = 0.2 mol/L y $[ClF]$ = 7.3 mol/L?

42. El valor numérico de la constante de equilibrio de concentración de la reacción en fase gaseosa

$$H_2CO \rightleftharpoons H_2 + CO$$

es de 0.50 a una temperatura dada. En un recipiente se introduce una mezcla de H_2CO, H_2 y CO a esta temperatura. Después de un tiempo breve, el análisis de una muestra pequeña de la mezcla de reacción indica las siguientes concentraciones: $[H_2CO] = 0.50\ M$, $[H_2] = 0.80\ M$ y $[CO] = 0.25\ M$. Clasifique como verdadero o falso cada uno de los enunciados siguientes sobre esta mezcla de reacción.

a) La mezcla de reacción está en equilibrio.
b) La mezcla de reacción no está en equilibrio, pero la reacción no prosigue.
c) La mezcla de reacción no está en equilibrio, pero se desplaza hacia el equilibrio si se consume más H_2CO.
d) La velocidad de la reacción directa es igual a la velocidad de la reacción inversa.

43. A 25 °C, el valor de K_c de la reacción

$$C(\text{grafito}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

es de 3.7×10^{-23}. Describa lo que sucede si 3.5 mol de CO y 3.5 mol de CO_2 se mezclan en un recipiente de grafito de 1.5 L que contiene un catalizador adecuado para hacer que la reacción "se efectúe" a esta temperatura.

Usos de la constante de equilibrio, K_c

44. Para la reacción descrita por la ecuación

$$N_2(g) + C_2H_2(g) \rightleftharpoons 2HCN(g)$$

$K_c = 2.3 \times 10^{-4}$ a 300 °C. ¿Cuál es la concentración al equilibrio del cianuro de hidrógeno si las concentraciones iniciales de N_2 y acetileno (C_2H_2) eran de 3.5 mol/L y 2.5 mol/L, respectivamente?

45. La constante de equilibrio, K_c, de la reacción

$$Br_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2BrF(g)$$

es de 55.3. ¿Cuáles serán las concentraciones al equilibrio de todos esos gases si la concentración inicial tanto de bromo como de flúor era de 0.240 mol/L?

46. A 400 K, K_c de la reacción

$$PCl_3(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons PCl_5(g)$$

es de 96.2. ¿Cuál es la concentración de Cl_2 en el equilibrio si las concentraciones iniciales eran de 0.24 mol/L de PCl_3 y 5.5 mol/L de Cl_2?

47. A 25 °C, el valor de K_c de la reacción

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

es de 5.85×10^{-3}. En un matraz de 5.00 L se confinan 22.0 gramos de N_2O_4 a 25 °C. Calcule *a*) las moles de NO_2 presentes en el equilibrio y *b*) el porcentaje de N_2O_4 original que se disoció.

48. En la reacción de hierro con vapor de agua se establece el equilibrio

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

cuyo valor de la constante de equilibrio, K_c, es de 4.6 a 850 °C. ¿Cuál es la concentración de hidrógeno presente en el equilibrio si la reacción se inicia con 24 g de H_2O y un exceso de Fe en un recipiente de 10.0 litros?

49. En la reacción de hierro con vapor de agua se establece el equilibrio

$$3Fe(s) + 4H_2O(g) \rightleftharpoons Fe_3O_4(s) + 4H_2(g)$$

cuyo valor de la constante de equilibrio, K_c, es de 4.6 a 850 °C. ¿Cuál es la concentración de agua presente en el equilibrio si la reacción se inicia con 7.5 g de H_2 y un exceso de óxido de hierro, Fe_3O_4, en un recipiente de 15.0 litros?

50. El dióxido de carbono reacciona con carbón al rojo en forma de grafito. La constante de equilibrio, K_c, de la reacción es de 10.0 a 850 °C.

$$CO_2(g) + C(\text{grafito}) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Si se colocan 24.5 g de monóxido de carbono en un recipiente de 2.5 L de grafito y se calienta a 850 °C, ¿cuál será la masa de dióxido de carbono en el equilibrio?

51. El dióxido de carbono reacciona con carbón al rojo en forma de grafito. La constante de equilibrio, K_c, de la reacción es de 10.0 a 850 °C.

$$CO_2(g) + C(\text{grafito}) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Si se colocan 25.0 g de dióxido de carbono y 55.0 g de grafito en un recipiente de reacción de 2.50 L y se calienta a 850 °C, ¿cuál será la masa de monóxido de carbono en el equilibrio?

52. Una muestra de 72.5 g de HI se colocó en un recipiente de reacción de 1.50 L y se dejó que alcanzara el equilibrio según la ecuación siguiente

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

La constante de equilibrio, K_c, es 0.830. Calcule la concentración de cada especie presente en el equilibrio.

Factores que influyen en el equilibrio

53. Enuncie el principio de LeChatelier. ¿Qué factores afectan a un sistema en equilibrio? ¿Cómo afecta la presencia de un catalizador a un sistema en equilibrio químico? Explique su respuesta.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

54. ¿Cuál será el efecto del aumento de la presión total en condiciones de equilibrio de *a*) una ecuación química que tiene más moles de productos gaseosos que de reactivos gaseosos?, *b*) ¿una ecuación química que tiene más moles de reactivos gaseosos que de productos gaseosos?, *c*) ¿una ecuación química que tiene igual cantidad de moles de productos gaseosos que de reactivos gaseosos?, *d*) ¿una ecuación química en la cual todos los reactivos y productos son sólidos puros, líquidos puros o en solución acuosa?

55. Suponga que se deja que la reacción exotérmica siguiente llegue al equilibrio

$$A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 3D(g)$$

Entonces se hacen los cambios siguientes y se deja que el equilibrio se restablezca. Diga si la cantidad B presente en el nuevo equilibrio será *i*) mayor que, *ii*) menor que o *iii*) igual a la cantidad que había de B antes del cambio. *a*) La temperatura se reduce, en tanto que el volumen se mantiene constante, *b*) se agrega más de A, *c*) se añade más de C, *d*) se retira una cantidad pequeña de D, *e*) la presión se incrementa por disminución del volumen.

56. Suponga que se deja que la reacción exotérmica siguiente llegue al equilibrio

$$A(g) + 3B(g) \rightleftharpoons 2C(g) + 3D(g)$$

Entonces se hacen los cambios siguientes y se deja que el equilibrio se restablezca; para cada cambio, diga si el valor de la constante de equilibrio será *i*) mayor que, *ii*) menor que o *iii*) igual a la cantidad que había antes del cambio. *a*) La temperatura se incrementa, en tanto que el volumen se mantiene constante, *b*) se agrega más de A, *c*) se añade más de C, *d*) se retira una cantidad pequeña de D, *e*) la presión se reduce por aumento del volumen.

57. ¿Cuál sería el efecto sobre una mezcla en equilibrio de Br_2, F_2 y BrF_5 si disminuyera la presión total del sistema?

$$2BrF_5(g) \rightleftharpoons Br_2(g) + 5F_2(g)$$

58. ¿Cuál sería el efecto sobre una mezcla en equilibrio de carbono, oxígeno y monóxido de carbono si disminuyera la presión total del sistema?

$$2C(s) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

59. Un indicador de humedad puede prepararse con cloruro de cobalto(II) hidratado, el cual cambia de color según la reacción siguiente

$$\underset{\text{rosa}}{[Co(OH_2)_6]Cl_2(s)} \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{[Co(OH_2)_4]Cl_2(s)} + 2H_2O(g)$$

¿El color rosa indica aire "seco" o "húmedo"? Explique su respuesta.

© Charles D. Winters

Cloruro de cobalto(II) hexahidrato

60. Prediga si el equilibrio de la reacción de fotosíntesis descrita por la ecuación

$$6CO_2(g) + 6H_2O(\ell) \rightleftharpoons C_6H_{12}O_6(s) + 6O_2(g) \qquad \Delta H^0 = 2801.69 \text{ kJ/mol}$$

i) se desplazaría hacia la derecha, *ii*) se desplazaría hacia la izquierda o *iii*) permanecería igual si *a*) Se disminuyera la $[CO_2]$, *b*) se aumentara la $[CO_2]$, *c*) se retirara la mitad de $C_6H_{12}O_6$, *d*) disminuyera la presión total, *e*) aumentara la temperatura, *f*) se agregara un catalizador.

61. ¿Cuál sería el efecto del aumento de temperatura sobre los sistemas en equilibrio siguientes?

a) $H_2(g) + I_2(g) \rightleftharpoons 2HI(g) \qquad \Delta H^0 = -9.45$ kJ/mol
b) $PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H^0 = 92.5$ kJ/mol
c) $2SO_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2SO_3(g) \qquad \Delta H^0 = -198$ kJ/mol
d) $2NOCl(g) \rightleftharpoons 2NO(g) + Cl_2(g) \qquad \Delta H^0 = 75$ kJ/mol
e) $C(s) + H_2O(g) \rightleftharpoons CO(g) + H_2(g) \qquad \Delta H^0 = 131$ kJ/mol

62. ¿Cuál sería el efecto del aumento de presión mediante la disminución de volumen sobre los sistemas en equilibrio siguientes?

a) $2CO(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2CO_2(g)$
b) $2NO(g) \rightleftharpoons N_2(g) + O_2(g)$
c) $N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$
d) $Ni(s) + 4CO(g) \rightleftharpoons Ni(CO)_4(g)$
e) $N_2(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2NH_3(g)$

63. Considere el sistema

$$4NH_3(g) + 3O_2(g) \rightleftharpoons 2N_2(g) + 6H_2O(\ell) \qquad \Delta H = -1530.4 \text{ kJ}$$

¿Cómo se afectará la cantidad de amoniaco en equilibrio al…
a) eliminar $O_2(g)$?
b) añadir $N_2(g)$?
c) añadir agua?
d) expandir el contenedor a una presión constante?
e) aumentar la temperatura?

64. Dada la ecuación de equilibrio $A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)+D(g)$
a) En el equilibrio, se encontró que en un recipiente de 1.00 L había 1.60 mol de C, 1.60 mol de D, 0.40 mol de A y 0.40 mol de B. Calcule la constante de equilibrio de esta reacción.
b) Si a este sistema se añaden 0.20 mol de B y 0.20 mol de C, ¿cuál será la nueva concentración al *equilibrio* de A?

65. Dada la ecuación de equilibrio $A(g)+B(g) \rightleftharpoons C(g)+D(g)$ Cuando una mol de A y una mol de B se mezclan y se dejan llegar al equilibrio a temperatura ambiente, se encuentra que la mezcla contiene $\frac{2}{3}$ de moles de C.
a) Calcule la constante de equilibrio.
b) Si se mezclan dos moles de A y dos moles de B y se deja que alcancen el equilibrio, ¿cuántas moles de C estarían presentes en el equilibrio?

66. Dada la ecuación de equilibrio $A(g) \rightleftharpoons B(g) + C(g)$
a) Cuando el sistema llega al equilibrio a 200 °C, se encuentra que las concentraciones son: [A] = 0.30 *M*, [B] = [C] = 0.25 *M*. Calcule K_c.
b) Si el volumen del recipiente en el cual el sistema se halla en equilibrio se duplica súbitamente a 200 °C, ¿cuáles serían las nuevas concentraciones al equilibrio?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

c) Con referencia al inciso *a*). Si el volumen del recipiente se reduce súbitamente a la mitad a 200 °C, ¿cuáles serían las nuevas concentraciones al equilibrio?

67. ▲ La constante de equilibrio, K_c, de la disociación del pentacloruro de fósforo es de 9.3×10^{-2}, a 252 °C. ¿Cuántas moles y gramos de PCl_5 deben colocarse en un matraz de 2.0 litros para obtener una concentración de Cl_2 0.17 *M*?

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

68. A 25 °C, K_c es de 5.84×10^{-3} para la disociación del tetróxido de dinitrógeno a dióxido de nitrógeno.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

a) Calcule las concentraciones al equilibrio de ambos gases cuando se colocan 4.00 gramos de N_2O_4 en un matraz de 2.00 litros a 25 °C. *b*) ¿Cuáles serán las nuevas concentraciones al equilibrio si el volumen del sistema se incrementa súbitamente a 3.00 litros a 25 °C? *c*) Cuáles serán las nuevas concentraciones al equilibrio si el volumen del sistema se reduce súbitamente a 1.00 litro a 25 °C?

K en términos de presiones parciales

69. Escriba la expresión de K_P de cada reacción del ejercicio 17.

70. ¿En qué condiciones el valor de K_P y K_c de una reacción sería numéricamente igual? ¿Son K_P y K_c numéricamente iguales en cualesquiera de las reacciones de los ejercicios 17 y 18? ¿En cuáles?

71. En un recipiente cerrado de 2.00 L se colocan 0.0100 mol de NH_4Cl y 0.0100 mol de NH_3 y se calientan a 603 K. A esta temperatura todo el NH_4Cl se vaporiza. Cuando la reacción

$$NH_4Cl(g) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

llega al equilibrio, 5.8×10^{-3} mol de HCl está presente. Calcule *a*) K_c y *b*) K_P de esta reacción a 603 K.

72. Se hace pasar CO_2 sobre grafito a 500 K. La corriente de gas que se genera contiene 4.0×10^{-3} mol por ciento de CO. La presión total es de 1.00 atm. Suponga que se alcanza el equilibrio. Calcule K_P de la reacción

$$C(\text{grafito}) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

73. A 425 °C, las presiones parciales de equilibrio de H_2, I_2 e HI son de 0.06443 atm, 0.06540 atm y 0.4821 atm, respectivamente. Calcule el valor de K_P de la reacción siguiente a esta temperatura.

$$2HI(g) \rightleftharpoons H_2(g) + I_2(g)$$

74. La constante de equilibrio, K_P, de la reacción indicada por la ecuación siguiente es de 0.715 a 47 °C.

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

Calcule las presiones parciales del N_2O_4 y NO_2 en un experimento en el cual se colocan 3.3 moles de N_2O_4 en un matraz de 5.0 L y se deja que se establezca el equilibrio a 47 °C.

75. La constante de equilibrio, K_P, es de 1.92 a 252 °C para la reacción de descomposición del pentacloruro de fósforo indicada por la ecuación siguiente.

$$PCl_5(g) \rightleftharpoons PCl_3(g) + Cl_2(g)$$

Calcule las presiones parciales de todas las especies presentes luego de que 6.0 moles de PCl_5 se colocan en un recipiente al vacío de 4.0 litros y de que el equilibrio se establece a 252 °C.

76. Las presiones parciales de equilibrio siguientes se midieron a 750 °C: $P_{H_2} = 0.387$ atm, $P_{CO_2} = 0.152$ atm, $P_{CO} = 0.180$ atm y $P_{H_2O} = 0.252$ atm. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio, K_P, de la reacción?

$$H_2 + CO_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$$

77. La disociación de carbonato de calcio tiene una constante de equilibrio de $K_P = 1.16$ a 800 °C.

$$CaCO_3(s) \rightleftharpoons CaO(s) + CO_2(g)$$

a) ¿Cuál es el valor de K_c de la reacción? *b*) Si se añaden 22.5 g de $CaCo_3$ en un contenedor de 9.56 L a 800 °C, ¿cuál sería la presión de CO_2 en el contenedor? *c*) ¿Qué porcentaje de la muestra original de 22.5 g de $CaCo_3$ se mantiene sin descomponer en el equilibrio?

78. Para la reacción

$$Br_2(g) \rightleftharpoons 2Br(g)$$

$K_P = 2550$ a 4000 K. ¿Cuál es el valor de K_c?

79. Una corriente de gas que contiene H_2 a una presión parcial inicial de 0.200 atm se hizo pasar por un tubo en el cual había CuO a 500 K. La reacción

$$CuO(s) + H_2(g) \rightleftharpoons Cu(s) + H_2O(g)$$

llega al equilibrio. Para esta reacción, $K_P = 1.6 \times 10^9$. ¿Cuál es la presión parcial del H_2 que sale del tubo? Considere que no cambia la presión total de la corriente.

Relaciones entre *K*, ΔG^0, ΔH^0 y *T*

80. En el futuro distante, cuando el hidrógeno sea más económico que la hulla, en las siderúrgicas se podrá preparar hierro mediante la reacción

$$Fe_2O_3(s) + 3H_2(g) \rightleftharpoons 2Fe(s) + 3H_2O(g)$$

En esta reacción, $\Delta H^0 = 96$ kJ/mol y $K_c = 8.11$ a 1000 K. *a*) ¿Qué porcentaje de H_2 queda sin reaccionar después de que la reacción llega al equilibrio a 1000 K? *b*) ¿Es este porcentaje mayor o menor si la temperatura se reduce a menos de 1000 K?

81. ¿Qué tipo de constante de equilibrio puede calcularse a partir del valor de ΔG^0 de una reacción en la que sólo intervienen gases?

82. ¿Qué debe ser cierto del valor de ΔG^0 de una reacción si *a*) $K \gg 1$; *b*) $K = 1$; *c*) $K \ll 1$?

83. Una mezcla de 3.00 mol de Cl_2 y 3.00 mol de CO se introdujo en un matraz de 5.00 L a 600. °C. En el equilibrio se había consumido el 3.3% del Cl_2.

$$CO(g) + Cl_2(g) \rightleftharpoons COCl_2(g)$$

a) Calcule el valor de K_c de la reacción a 600 °C. *b*) Calcule ΔG^0 de la reacción a esta temperatura.

84. *a*) Utilice los datos termodinámicos tabulados de ΔH_f^0 y S^0 para calcular el valor de K_P a 25 °C de la reacción en fase gaseosa

$$CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

b) Calcule el valor de K_P de esta reacción a 200 °C, mediante el mismo método del inciso *a*). *c*) Repita el cálculo del inciso *a*), usando los valores tabulados de ΔG_f^0.

85. La constante de equilibrio K_c de la reacción

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

es de 1.6×10^5 a 1297 K y de 3.5×10^4 a 1495 K. *a*) ¿Es ΔH^0 de esta reacción positivo o negativo? *b*) Calcule K_c de la reacción

$$\tfrac{1}{2}H_2(g) + \tfrac{1}{2}Br_2(g) \rightleftharpoons HBr(g)$$

a 1297 K. *c*) HBr puro es colocado en un recipiente de volumen constante y calentado hasta 1297 K. ¿Qué porcentaje de HBr es descompuesto a H_2 y Br_2 en equilibrio?

86. El contaminante del aire dióxido de azufre puede eliminarse de manera parcial de los gases de las chimeneas de procesos industriales y convertirse a trióxido de azufre, el anhídrido ácido del ácido sulfúrico de gran importancia comercial. Escriba la ecuación de la reacción, utilizando los coeficientes de números enteros más pequeños. Calcule el valor de la constante de equilibrio de esta reacción a 25 °C, a partir de los valores de ΔG_f^0 del apéndice K.

87. El valor de ΔH^0 de la reacción del ejercicio 86 es de −197.6 kJ/mol. *a*) Prediga, en forma cualitativa (esto es, sin cálculos), si el valor de K_P de esta reacción a 500 °C sería mayor que, igual que o menor que el valor a temperatura ambiente (25 °C). *b*) Ahora calcule el valor de K_P a 500 °C.

88. ▲ El siguiente es un ejemplo de una reacción de alquilación que es importante en la producción de isooctano (2,4,4-trimetilpentano) a partir de dos componentes del petróleo crudo: isobutano e isobuteno. El isooctano es un aditivo antidetonante de la gasolina. La constante de equilibrio termodinámica, *K*, de esta reacción a 25 °C es de 4.3×10^6 y ΔH^0 es de −78.58 kJ/mol.

a) Calcule ΔG^0 a 25 °C.
b) Calcule *K* a 800 °C.
c) Calcule ΔG^0 a 800 °C.
d) ¿Qué comparación puede hacerse sobre la espontaneidad de la reacción directa a 800 °C con la de 25 °C?
e) ¿Por qué en el método industrial de preparación del isooctano, la mezcla de reacción debe someterse a calentamiento?
f) ¿Cuál es la finalidad del catalizador? ¿Afecta éste a la reacción directa más que la reacción inversa?

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-H \;+\; CH_3-\overset{CH_3}{C}=CH_2 \;\underset{\text{catalizador}}{\overset{\text{calor}}{\rightleftharpoons}}$$

isobutano **isobuteno**

$$CH_3-\underset{CH_3}{\overset{CH_3}{C}}-CH_2-\underset{H}{\overset{CH_3}{C}}-CH_3$$

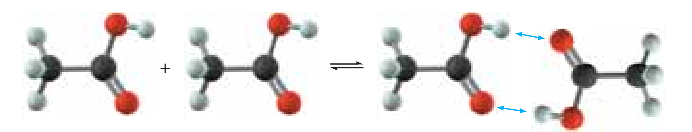
isooctano

89. ●● El oxígeno gaseoso se disuelve muy poco en agua según el siguiente equilibrio

$$O_2(g) \rightleftharpoons O_2(ac)$$

Los peces extraen el O_2 disuelto. Sin el oxígeno disuelto en el agua, los peces morirían. El calentamiento del agua de lagos y mantos freáticos ha provocado la muerte masiva de peces por asfixia. Sin efectuar cálculos, a partir de estos hechos, determine el signo de ΔH del equilibrio tal como está escrito.

90. ▲ En fase gaseosa, en el ácido acético se establece un equilibrio entre el monómero y el dímero:



La constante de equilibrio de la ecuación tal como está escrita es de 3.2×10^4 a 25 °C. En el equilibrio, ¿cuál se favorece: la formación del dímero o la del monómero?

91. En términos generales, describa cada una de las reacciones siguientes y también caracterice cada cual como favorable a la formación de productos o a la de reactivos.

a) $CO(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g) \rightleftharpoons CO_2(g)$ $K_P = 1.2 \times 10^{45}$
b) $H_2O(g) \rightleftharpoons H_2(g) + \tfrac{1}{2}O_2(g)$ $K_P = 9.1 \times 10^{-41}$
c) $O_2(g) \rightleftharpoons 2O(g)$ $K_P = 1.2 \times 10^{-10}$

Ejercicios mixtos

92. A 700 °C, K_P es de 1.50 para la reacción

$$C(s) + CO_2(g) \rightleftharpoons 2CO(g)$$

Suponga que la presión total del gas en equilibrio es 1.00 atm. ¿Cuáles son las presiones parciales de CO y CO_2?

93. A −10 °C, el compuesto sólido $C_{12}(H_2O)_8$ se encuentra en equilibrio con cloro gaseoso, vapor de agua y hielo. Las presiones parciales de los dos gases en equilibrio con una mezcla de $Cl_2(H_2O)_8$ y hielo son de 0.20 atm para el Cl_2 y de 0.00262 atm para el vapor de agua. Calcule la constante de equilibrio, K_P, de las dos siguientes reacciones. ¿Por qué estas dos respuestas son diferentes?

a) $Cl_2(H_2O)_8(s) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 8H_2O(g)$
b) $Cl_2(H_2O)_8(s) \rightleftharpoons Cl_2(g) + 8H_2O(s)$

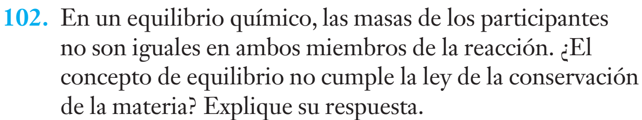
94. Un matraz contiene $NH_4Cl(s)$ en equilibrio con sus productos de descomposición

$$NH_4Cl(s) \rightleftharpoons NH_3(g) + HCl(g)$$

El valor de ΔH de esta reacción es de 176 kJ/mol. ¿Cómo se ve afectada la masa de NH_3 del matraz cuando el sistema se somete a las alteraciones siguientes? *a*) Disminución de la temperatura, *b*) adición de NH_3, *c*) adición de HCl, *d*) adición de NH_4Cl sin cambio apreciable del volumen gaseoso, *e*) adición de una gran cantidad de NH_4Cl que cause una disminución del volumen disponible para los gases.

●● Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.



95. La constante de equilibrio de la reacción

$$H_2(g) + Br_2(\ell) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

es $K_P = 4.5 \times 10^{18}$ a 25 °C. La presión de vapor del Br_2 líquido a esta temperatura es de 0.28 atm.

a) Calcule K_P a 25 °C de la reacción

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightleftharpoons 2HBr(g)$$

b) ¿En qué dirección el equilibrio del inciso *a*) se desplazará por un incremento de volumen del recipiente si 1) no hay Br_2 líquido, 2) sí hay Br_2 líquido? Explique por qué el efecto es diferente en estos dos casos.

96. Dado que K_P es de 4.6×10^{-14} a 25 °C para la reacción

$$2Cl_2(g) + 2H_2O(g) \rightleftharpoons 4HCl(g) + O_2(g) \qquad \Delta H^0 = +115 \text{ kJ/mol}$$

Calcule K_P y K_c de la reacción a 400 °C y a 800 °C.

97. El valor de K_c de la reacción siguiente es de 19.9.

$$Cl_2(g) + F_2(g) \rightleftharpoons 2ClF(g)$$

¿Qué sucederá en una mezcla de reacción que originalmente contiene $[Cl_2] = 0.200$ mol/ L, $[F_2] = 0.300$ mol de /L y $[ClF] = 0.950$ mol/L?

98. Una mezcla de CO, H_2, CH_4 y H_2O se mantiene a 1133 K hasta que la reacción

$$CO(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons CH_4(g) + H_2O(g)$$

llega al equilibrio. El volumen del recipiente es de 0.100 L. La mezcla en equilibrio contiene 1.21×10^{-4} mol de CO, 2.47×10^{-4} mol de H_2, 1.21×10^{-4} mol de CH_4 y 5.63×10^{-8} mol de H_2O. Calcule K_P de esta reacción a 1133 K.

99. ¿Cuál sería la presión del hidrógeno en equilibrio cuando $P_{WCl_6} = 0.012$ atm y $P_{HCl} = 0.10$ atm? $K_P = 1.37 \times 10^{21}$ a 900 K.

$$WCl_6(g) + 3H_2(g) \rightleftharpoons W(s) + 6HCl(g)$$

Ejercicios conceptuales

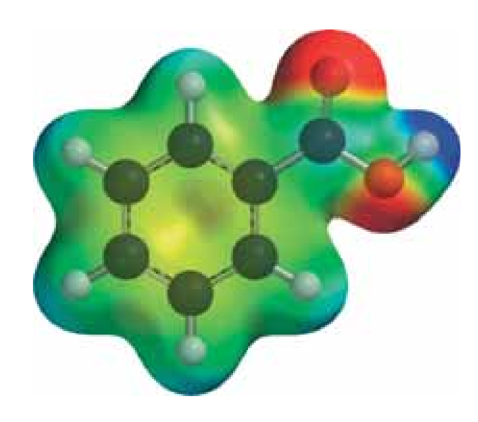
100. Cuando el brazo de una balanza de triple brazo deja de oscilar, ¿la balanza ha llegado a un equilibrio dinámico o estático? Explique su respuesta.

Balanza de triple brazo

101. El término "equilibrio" trae a la mente la palabra "igual". ¿Cuál es la relación entre ambos términos?

102. En un equilibrio químico, las masas de los participantes no son iguales en ambos miembros de la reacción. ¿El concepto de equilibrio no cumple la ley de la conservación de la materia? Explique su respuesta.

103. Una muestra de ácido benzoico, un ácido sólido que contiene carbono, está en equilibrio con una solución de ácido benzoico. En esta situación, se agrega a la solución una cantidad muy pequeña de D_2O, agua que contiene el isótopo ^2H, deuterio. La solución se deja en reposo varias horas a temperatura constante, tiempo después del cual se retira un poco de ácido benzoico sólido y se analiza. Se encuentra que el ácido benzoico contiene una pequeña cantidad de deuterio, D, y la fórmula de las moléculas que contienen deuterio es C_6H_5COOD. Explique cómo sucede esto. (*Sugerencia*: Observe la imagen de PCE.)



104. Imagine el tamaño de los átomos y moléculas en un vaso de precipitados que contiene la mezcla en equilibrio siguiente cuyo valor de *K* es mayor que 1.

$$\underset{\text{rosa}}{[Co(OH_2)_6]^{2+}(ac)} + 4Cl^-(ac) \rightleftharpoons \underset{\text{azul}}{CoCl_4^{2-}(ac)} + 6H_2O(\ell)$$

Escriba una descripción breve de lo que observaría antes y después de agregar más agua a la mezcla.

105. El tetróxido de dinitrógeno se disocia a dióxido de nitrógeno:

$$N_2O_4(g) \rightleftharpoons 2NO_2(g)$$

A 110 °C, las concentraciones de N_2O_4 y NO_2 son aproximadamente iguales. Si se añaden 3.00 mol de tetróxido de nitrógeno en el contenedor sellado a 110 °C y se permite que haya un equilibrio, ¿cuánto NO_2 estará presente en equilibrio?

106. En el proceso llamado esterificación, un alcohol (como el etanol) reacciona con un ácido carboxílico (como el ácido propiónico), produciendo un éster y agua:

$$\underset{\text{etanol}}{C_2H_5OH(\ell)} + \underset{\text{á. propiónico}}{C_3H_7COOH(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{propanoato de etilo}}{C_3H_7COOC_2H_5(\ell)} + \underset{\text{agua}}{H_2O(\ell)}$$

Dos (2.00) moles del etanol y del ácido propiónico se combinan, lo cual permite que el sistema alcance el equilibrio. En el equilibrio, ¿cada una de las cantidades de etanol,

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

ácido propiónico, propanoato de etilo y agua es de 1.00 mol? ¿Se dejó *alguna* cantidad de etanol? Si el sistema tarda 45 minutos para llegar al equilibrio, ¿cuánto tiempo haría falta para que *todo* el etanol y ácido propiónico se convirtieran en propanoato de etilo y agua?

107. ¡Oh, no! ¿Dónde está ese pedazo de papel donde escribí la reacción para el experimento de hoy? ¿Qué es esto? (*desdoblamiento*) Aquí es donde escribí la expresión de la constante de equilibrio. Genial… ¿Para qué sirve? ¿Puede adivinar cuál es esta ecuación a partir de esta expresión?

$$K_c = \frac{[Cu(NO_3)_2]^3[NO]^2}{[HNO\ ]^8}$$

108. Cuando una solución de hidróxido de sodio incolora, NaOH, se añade para aclarar una solución de cloruro de cobre(II) de color azul claro, $CuCl_2$, una nube de color azul claro de cobre hidróxido(II) sólido, Cu $(OH)_2$, comienza a precipitarse:

$$Cu^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons Cu(OH)_2(s)$$

Prediga qué es lo que podría observar cuando cada uno de los siguientes compuestos se añade a este sistema en equilibrio: amoniaco acuoso 1 *M*, solución de NH_3 [NH_3 reacciona con Cu^{2+}, formando un ion azul obscuro: $Cu^{2+} + NH_3 \longrightarrow Cu(NH_3)_4{}^{2+}$], HCl 0.1 *M* [$H^+$ reacciona con OH^-, formando agua: $H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$].

Construyendo su conocimiento

109. La hemoglobina, Hb, tiene cuatro átomos de Fe por molécula que, en promedio, fijan aproximadamente tres moléculas de O_2.

$$Hb(ac) + 3O_2(g) \rightleftharpoons Hb(O_2)_3(ac)$$

Discuta el mal de montaña o espacial (gran altitud) en términos de este equilibrio.

Los astronautas corren el riesgo de sufrir el mal de gran altitud.

110. La ecuación de van't Hoff se puede escribir como

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$

Si $T_2 > T_1$ (la temperatura de la reacción aumenta), ¿cómo $\frac{1}{T_2}$ se compara con $\frac{1}{T_1}$, y cuál sería el signo de $\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}$? Si ΔH^0 es negativo (la reacción es exotérmica) y conociendo el valor de *R*, ¿cuál sería el signo de $\frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$? Conociendo eso y que la propiedad $\ln\frac{x}{y} = \ln x - \ln y$, compare K_{T_2} con K_{T_1}. ¿Cómo se compararía K_{T_2} con K_{T_1}? ¿El resultado es consistente con las predicciones del principio de LeChatelier?

111. A 25 °C, se mezclan 550.0 g de óxido de deuterio, D_2O (20.0 g/mol, densidad 1.10 g/mL) y 498.5 g de H_2O (18.0 g/mol, densidad de 0.997 g/mL). Los volúmenes son aditivos. El 47.0% del H_2O reacciona para formar HDO. Calcule K_c a 25 °C de la reacción

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2HDO$$

112. En su punto de ebullición normal de 100 °C, el calor de vaporización del agua es de 40.66 kJ/mol. ¿Cuál es la presión de vapor de equilibrio del agua a 75 °C?

113. Utilice los datos del ejercicio precedente para calcular la temperatura a la cual la presión de vapor del agua es de 1.20 atm.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

114. Use un motor de búsqueda en internet para buscar información sobre una misión a Marte y equilibrio. *a*) ¿Qué equilibrio químico está asociado con la misión a Marte? *b*) ¿Qué factores influyen sobre el equilibrio del inciso *a*).

115. Use un motor de búsqueda en internet para buscar información sobre Max Bodenstein. ¿Qué constante de equilibrio o reacción estudió él? ¿En qué año publicó sus resultados?

116. Use un motor de búsqueda en internet para buscar información sobre LeChatelier. Dé un ejemplo del principio de LeChatelier aplicado a un equilibrio que no sea químico.

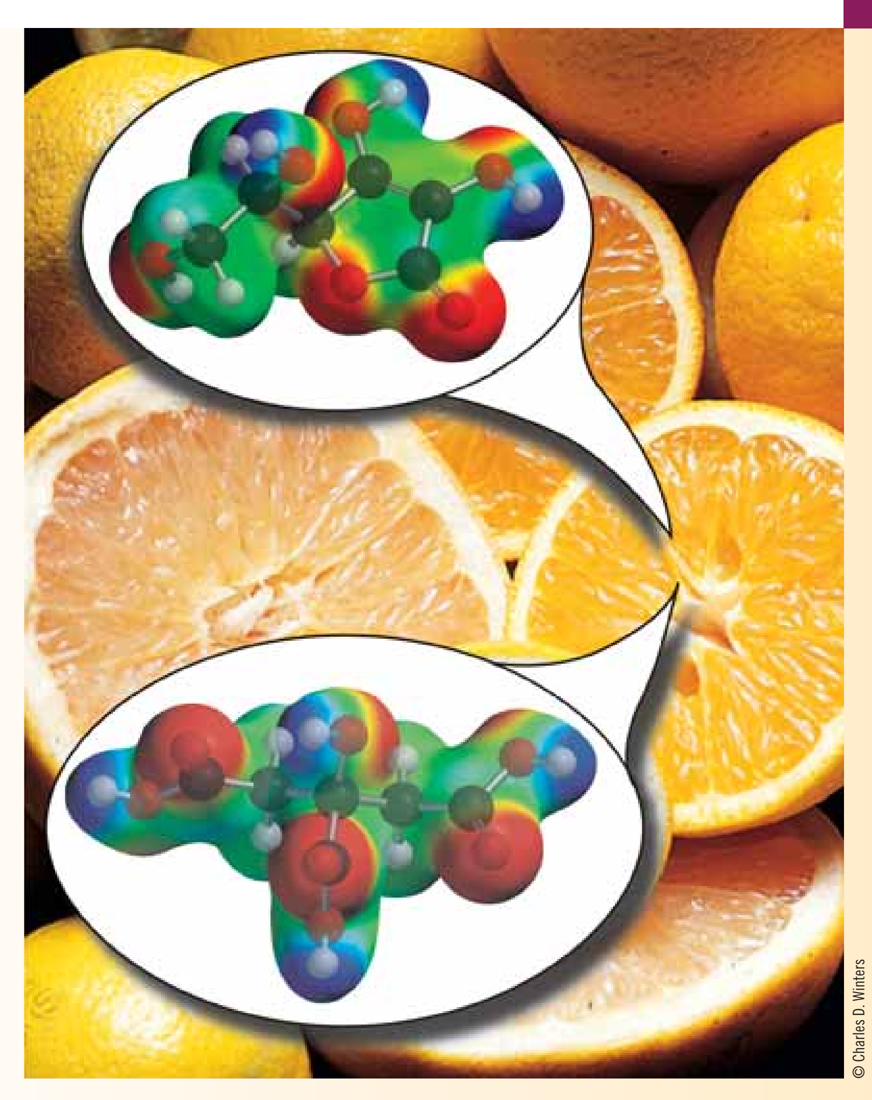
117. Use un motor de búsqueda en internet para buscar información sobre las formaciones de Karst. Describa la reacción que crea las formaciones de Karst. ¿En esa reacción se establece un equilibrio?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Equilibrios iónicos I: ácidos y bases

18



El ácido ascórbico (*arriba*) y el ácido cítrico (*abajo*) son dos de los ácidos presentes en las naranjas y otros frutos cítricos.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Identificar los electrolitos fuertes y calcular la concentración de sus iones
- Entender la autoionización del agua
- Entender las escalas de pH y pOH
- Emplear las constantes de ionización de ácidos y bases monopróticos débiles
- Discutir los conceptos de solvólisis e hidrólisis
- Describir cómo los ácidos polipróticos se ionizan en etapas y cómo calcular la concentración de todas las especies en soluciones de ácidos polipróticos
- Aplicar los conceptos del equilibrio ácido-base a sales de bases fuertes y ácidos fuertes
- Aplicar los conceptos del equilibrio ácido-base a sales de bases fuertes y ácidos débiles
- Aplicar los conceptos del equilibrio ácido-base a sales de bases débiles y ácidos fuertes
- Aplicar los conceptos del equilibrio ácido-base a sales de bases débiles y ácidos débiles
- Aplicar los conceptos del equilibrio ácido-base a sales de cationes pequeños de carga grande

Las soluciones acuosas son muy importantes, ya que casi tres cuartas partes de la corteza terrestre están cubiertas de agua. En los océanos y los mantos acuíferos pequeños ocurren muchas reacciones químicas. Los fluidos de animales y plantas son en su mayor parte agua. Los procesos vitales (reacciones químicas) de todas las plantas y animales tienen lugar en solución acuosa o en contacto con el agua. Antes de nacer, todos nos desarrollamos en sacos llenos de soluciones acuosas, las cuales nos protegieron y ayudaron a alimentarnos y a alcanzar nuestro desarrollo completo hasta el momento en que pudimos vivir en la atmosfera.

18.1 Repaso de electrolitos fuertes

En las explicaciones anteriores se vio que los compuestos solubles en agua pueden clasificarse como electrolitos y no electrolitos. Los **electrolitos** son compuestos que se ionizan (o disocian en sus iones componentes) para formar soluciones acuosas que conducen la corriente eléctrica. Los **no electrolitos** existen como moléculas en solución acuosa y ésta no conduce la corriente eléctrica.

Los **electrolitos fuertes** se ionizan o se disocian por completo, o casi por completo, en solución acuosa diluida. Entre los electrolitos fuertes pueden mencionarse los ácidos fuertes, las bases fuertes y casi todas las sales solubles. Debe repasar las explicaciones de estas sustancias en las secciones 6.1 y 10.8. En la tabla 18.1 se proporciona una lista de algunos ácidos y bases fuertes. Consulte en la sección 6.1, parte 5, las reglas de solubilidad de compuestos iónicos.

Como se ilustra en el siguiente ejemplo, la concentración de los iones de electrolitos fuertes en solución acuosa puede calcularse de manera directa a partir de la molaridad del electrolito fuerte.

Tabla 18.1 Algunos ácidos y bases fuertes

Ácidos fuertes	
HCl	HNO_3
HBr	$HClO_4$
HI	$(HClO_3)$*
	H_2SO_4
Bases fuertes	
LiOH	
NaOH	
KOH	$Ca(OH)_2$
RbOH	$Sr(OH)_2$
CsOH	$Ba(OH)_2$

*El ácido clórico, $HClO_3$, a veces no se incluye en la lista de los ácidos fuertes porque no es fácil encontrarlo. Sin embargo, su anión es mucho más común.

Ejemplo 18.1 Cálculos de la concentración de iones

Calcule la concentración molar de los iones Ba^{2+} y OH^- de una solución de hidróxido de bario 0.030 *M*.

Estrategia

Escriba la ecuación de disociación del $Ba(OH)_2$ y elabore un resumen de reacción. El $Ba(OH)_2$ es una base fuerte que está disociada por completo.

Respuesta

A partir de la ecuación de disociación del hidróxido de bario puede advertirse que *una* mol de $Ba(OH)_2$ produce *una* mol de iones Ba^{2+} y *dos* moles de iones OH^-.

(*base fuerte*)	$Ba(OH)_2(s)$	$\longrightarrow$	$Ba^{2+}(ac)$	+	$2OH^-(ac)$
inicial	0.030 *M*				
cambio por rxn	−0.030 *M*		+0.030 *M*		+2(0.030) *M*
final	0 *M*		0.030 *M*		0.060 *M*

$[Ba^{2+}] = 0.030\ M$ y $[OH^-] = 0.060\ M$

Ahora debe resolver los ejercicios 4 y 6.

18.2 Autoionización del agua

Mediante experimentos cuidadosos sobre la conductividad eléctrica del agua pura se ha demostrado que ésta sólo se ioniza muy poco.

$$H_2O(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

Como el H_2O es pura, su actividad es de 1, de modo que su concentración no se incluye en la expresión de la constante de equilibrio. Esta constante de equilibrio se conoce con el nombre de **producto iónico del agua** y suele representarse como K_w.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

La formación del ion H_3O^+ por ionización del agua siempre está acompañada de la formación de un ion OH^-. Por lo tanto, la concentración de H_3O^+ en agua *pura siempre* es igual a la concentración de OH^-. Mediante mediciones cuidadosas se ha demostrado que, en agua pura a 25 °C,

$$[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}$$

Sustituyendo estas concentraciones en la expresión de K_w se obtiene

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = (1.0 \times 10^{-7})(1.0 \times 10^{-7})$$
$$= 1.0 \times 10^{-14} \qquad (\text{a } 25\ °C)$$

Aunque la expresión $K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ se obtuvo para el agua pura, *también es válida para soluciones acuosas diluidas a 25 °C*. Esta es una de las relaciones de mayor utilidad que han descubierto los químicos. Proporciona una relación sencilla entre las concentraciones de H_3O^+ y OH^- en todas las soluciones acuosas diluidas.

El valor de K_w es diferente a temperaturas distintas (tabla 18.2), pero la *relación* $K_w = [H_3O^+][OH^-]$ sigue siendo válida.

A menos que se especifique otra temperatura, en este libro se supondrá una temperatura de 25 °C en todos los cálculos que comprenden soluciones acuosas.

▶ Recuerde que se utiliza una flecha doble ($\rightleftharpoons$) para indicar que la reacción puede ir en cualquier dirección hasta llegar al equilibrio.

▶ Las soluciones cuya concentración de soluto es del orden menor de 1 mol/L suelen considerarse como soluciones diluidas.

Tabla 18.2 Valor de K_w a varias temperaturas

Temperatura (°C)	K_w
0	1.1×10^{-15}
10	2.9×10^{-15}
25	1.0×10^{-14}
37*	2.4×10^{-14}
45	4.0×10^{-14}
60	9.6×10^{-14}

*Temperatura normal del cuerpo humano.

Ejemplo 18.2 Cálculo de la concentración de iones

Calcule la concentración de los iones H_3O^+ y OH^- de una solución de HNO_3 0.050 *M*.

Estrategia

Escriba la ecuación de ionización del HNO_3, un ácido fuerte, y elabore un resumen de reacción con el cual se obtengan las concentraciones de los iones H_3O^+ (y NO_3^-) de manera directa. A continuación utilice la relación $K_w = [H_3O^+]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ para calcular la concentración de los iones OH^-.

La concentración inicial de H_3O^+ es en realidad 1×10^{-7} *M*, el cual es la contribución del agua. Esto se puede ignorar al compararlo con el 0.050 *M* del H_3O^+ del ácido nítrico.

► En lo que resta de este libro se trabajará casi exclusivamente con soluciones acuosas, por lo que a veces se omitirán "(ac)" y "(ℓ)".

Recuerde que, en *todas* las soluciones acuosas $[OH^-]_{\text{del } H_2O} = [H_3O^+]_{\text{del } H_2O}$. Así, se sabe que $[H_3O^+]_{\text{del } H_2O}$ debe ser de 2.0×10^{-13} *M*. El valor 2.0×10^{-13} sólo se puede ignorar cuando se suma o se resta de un número que al menos es mayor en dos órdenes de magnitud.

Respuesta

El resumen de reacción de la ionización del HNO_3, un ácido fuerte, es

(ácido fuerte)	HNO_3	+ H_2O $\longrightarrow$	H_3O^+	+ NO_3^-
inicial	0.050 *M*		≈0 *M*	0 *M*
cambio por rxn	−0.050 *M*		+0.050 *M*	+0.050 *M*
en el equilibrio	0 *M*		0.050 *M*	0.050 *M*

$$[H_3O^+] = [NO_3^-] = 0.050\ M$$

La $[OH^-]$ se determina a partir de la ecuación de autoionización del agua y el valor de K_w. El valor inicial de $[H_3O^+]$ es de 0.050 *M* con respecto de la disociación del ácido nítrico. Se asume que la concentración inicial de OH^- del agua es de 1×10^{-7} *M*, lo cual se puede ignorar y se aproxima a cero.

	$2H_2O$ $\rightleftharpoons$	H_3O^+	OH^-
inicial		0.050 *M*	≈0 *M*
cambio por rxn	$-2x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
en el equilibrio		$(0.050 + x)$ *M*	x *M*

$$K_w = [H_3O^+][OH^-]$$

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.050 + x)(x)$$

Como el producto $(0.050 + x)(x)$ es un número muy pequeño, se advierte que x debe ser muy pequeño. Por lo tanto, no importa si x se suma a 0.050; puede considerarse que $(0.050 + x) \approx 0.050$. Lo anterior simplifica considerablemente la ecuación y esta aproximación se sustituye en la ecuación y se resuelve.

$$1.0 \times 10^{-14} = (0.050)(x) \qquad \text{o} \qquad x = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.050} = 2.0 \times 10^{-13} M = [OH^-]$$

Como se ve, la suposición de que x es mucho menor que 0.050 es correcta.

Ahora debe resolver el ejercicio 14.

Al resolver el ejemplo 18.2, se supuso que *todo* el H_3O^+ (0.050 *M*) provenía de la ionización del HNO_3 y no se tomó en cuenta el H_3O^+ de la ionización del H_2O. *En esta solución*, la ionización del agua sólo genera 2.0×10^{-13} *M* de H_3O^+ y 2.0×10^{-13} *M* de OH^-. Sumar el 2.0×10^{-13} H_3O^+ de la ionización del agua al 0.050 *M* H_3O^+ del ácido nítrico da como resultado una concentración total de H_3O^+ de 0.0500000000002 *M*. La diferencia es insignificante con relación al 0.050 *M* de H_3O^+ del ácido nítrico. De esta manera, se justifica que $[H_3O^+]$ sólo proviene del ácido fuerte. Una manera más sencilla para efectuar este cálculo es calcular la concentración de $[OH^-]$ en forma directa a partir de

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \qquad \text{o} \qquad [OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H_3O^+]}$$

Y luego se sustituye para obtener

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.050} = 2.0 \times 10^{-13}\ M$$

De aquí en adelante, se utilizará este enfoque más directo en estos cálculos. Cuando se agrega ácido nítrico al agua, se produce gran cantidad de iones H_3O^+. El gran incremento de $[H_3O^+]$ desplaza bastante el equilibrio de agua a la izquierda (principio de LeChatelier) y hace que $[OH^-]$ disminuya.

$$H_2O(\ell) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + OH^-(ac)$$

En soluciones ácidas, la concentración de H_3O^+ siempre es mayor que la concentración de OH^-; sin embargo, no debe concluirse que las soluciones ácidas no contienen iones OH^-. En su lugar, en estas soluciones $[OH^-]$ siempre es menor que 1.0×10^{-7} *M*. Lo inverso es cierto

en el caso de las soluciones básicas, en las cuales $[OH^-]$ siempre es mayor que $1.0 \times 10^{-7}\ M$. Por definición, a 25 °C, las soluciones acuosas "neutras" son aquellas en las que $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$.

Solución	Condición general	A 25 °C (*M*)	
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}$	$[OH^-] < 1.0 \times 10^{-7}$
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}$	$[OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}$
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7}$	$[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7}$

18.3 Escalas de pH y pOH

Las escalas de pH y pOH permiten expresar de manera conveniente la acidez y la basicidad de las soluciones acuosas diluidas. El **pH** y el **pOH** de una solución se definen como

$$pH = -\log [H_3O^+] \qquad o \qquad [H_3O^+] = 10^{-pH}$$
$$pOH = -\log [OH^-] \qquad o \qquad [OH^-] = 10^{-pOH}$$

Advierta que se emplea pH en lugar de pH_3O. En la época en que surgió el concepto de pH, H_3O^+ se representaba como H^+. En la química y en otras ciencias se emplean varios términos "p". En general, más que un símbolo, **"p"** significa el "logaritmo negativo del símbolo"; por lo tanto, pH es el logaritmo negativo de la concentración de H_3O^+, **pOH** es el logaritmo negativo de la concentración de OH^- y **p*K*** se refiere al logaritmo negativo de una constante de equilibrio. Resulta conveniente describir la autoionización del agua en términos de **pK_w**.

▶ En los cálculos de pH siempre se emplean logaritmos decimales (base 10, comunes), *no* logaritmos naturales (base *e*), lo cual se debe a que el pH se *define* utilizando logaritmos de base 10.

$$pK_w = -\log K_w \qquad (= 14.0 \text{ a } 25\ °C)$$

Ejemplo 18.3 Cálculo de pH

Calcule el pH de una solución en la cual la concentración de H_3O^+ es de 0.050 mol/L.

Estrategia

Se da el valor de $[H_3O^+]$; por lo tanto, se toma el logaritmo negativo de este valor.

Respuesta

$$[H_3O^+] = 0.050\ M = 5.0 \times 10^{-2}\ M$$
$$pH = -\log [H_3O^+] = -\log [5.0 \times 10^{-2}] = 1.30$$

En esta respuesta hay sólo *dos* cifras significativas. El "1" de 1.30 *no* es cifra significativa; ésta proviene de una potencia de diez.

Ahora debe resolver el ejercicio 22.

ANALICE

En un valor de pH sólo los dígitos que siguen al punto decimal son cifras significativas.

Ejemplo 18.4 Cálculo de la concentración de H_3O^+ a partir del pH

El pH de una solución es de 3.301. ¿Cuál es la concentración de H_3O^+ de esta solución?

Estrategia

Por definición, $pH = -\log [H_3O^+]$. Se tiene el valor de pH, de modo que se despeja $[H_3O^+]$.

Respuesta

A partir de la definición de pH, se escribe

$$-\log [H_3O^+] = 3.301$$

▶ En la mayoría de las calculadoras la función antilog está indicada por la tecla 10^x (donde $x = -3.301$ para este problema)

Multiplicando por −1, se obtiene

$$\log [H_3O^+] = -3.301$$

Tomando la inversa del logaritmo (antilog) de ambos miembros de la ecuación, se obtiene

$$[H_3O^+] = 10^{-3.301} \quad \text{de donde} \quad [H_3O^+] = 5.00 \times 10^{-4}\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 24.

Puede deducirse una relación conveniente entre pH y pOH de *todas las soluciones diluidas a 25 °C*. Se parte de la expresión de K_w.

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$$

Tomando el logaritmo de ambos miembros de esta ecuación, se obtiene

$$\log [H_3O^+] + \log [OH^-] = \log (1.0 \times 10^{-14})$$

Si se multiplican ambos miembros de esta ecuación por −1, se obtiene

$$(-\log [H_3O^+]) + (-\log [OH^-]) = -\log (1.0 \times 10^{-14})$$

o

$$pH + pOH = 14.00$$

▶ A cualquier temperatura, $pH + pOH = pK_w$

NALICE

Estas relaciones son muy importantes. Recuérdelas.

Ahora se pueden relacionar $[H_3O^+]$ y $[OH^-]$, así como pH y pOH.

$$[H_3O^+]\,[OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \quad \text{y} \quad pH + pOH = 14.00 \quad (\text{a } 25\ °C)$$

De esta relación puede advertirse que tanto el pH como el pOH *son* positivos, si *ambos* son menores que 14. Si pH y pOH son mayores que 14, lo demás es obviamente negativo.

Estudie con detenimiento el siguiente resumen, porque le será de utilidad.

Solución	Condición general	A 25 °C
ácida	$[H_3O^+] > [OH^-]$	$[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}\ M > [OH^-]$
	$pH < pOH$	$pH <\ 7.00\ < pOH$
neutra	$[H_3O^+] = [OH^-]$	$[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-7}\ M = [OH^-]$
	$pH = pOH$	$pH =\ 7.00\ = pOH$
básica	$[H_3O^+] < [OH^-]$	$[H_3O^+] < 1.0 \times 10^{-7}\ M < [OH^-]$
	$pH > pOH$	$pH >\ 7.00\ > pOH$

Para conocer mejor las escalas de pH y pOH, considere una serie de soluciones en las cuales $[H_3O^+]$ varíe de 10 *M* hasta 1.0×10^{-15} *M*. Resulta obvio que en estas soluciones $[OH^-]$ varía de 1.0×10^{-15} *M* a 10 *M*. En la tabla 18.3 se resumen estas escalas.

Ejemplo 18.5 pH y pOH de una solución ácida

Calcule $[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$ y pOH de una solución de HNO_3 0.015 *M*.

Estrategia

Se escribe la ecuación de ionización del ácido fuerte, HNO_3, con la cual se obtiene $[H_3O^+]$; luego se calcula el pH. Se utilizan las relaciones $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ y $pH + pOH = 14.00$ para calcular pOH y $[OH^-]$.

Solución

$$HNO_3 + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

Como el ácido nítrico es un ácido fuerte (se ioniza por completo), se sabe que

$$[H_3O^+] = 0.015\ M$$

$$pH = -\log[H_3O^+] = -\log(0.015) = -(-1.82) = 1.82$$

También se sabe que pH + pOH = 14.00. Por lo tanto,

$$pOH = 14.00 - pH = 14.00 - 1.82 = 12.18$$

Como $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, puede calcularse $[OH^-]$ con facilidad.

$$[OH^-] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.015} = 6.7 \times 10^{-13}\ M$$

Ahora debe resolver el ejercicio 25.

▶ Todos los iones están hidratados en solución acuosa y de ordinario se omitirán las designaciones (ℓ), (g), (s), (ac), y así sucesivamente.

Es fácil confundir pH con pOH debido a que los valores de pH se utilizan con mucha mayor frecuencia. En este ejemplo el pOH = 12.18, lo cual puede derivar en un inicio a que alguien piense que sólo con el pH se puede concluir que la solución es básica; pero como se puede observar a partir del valor muy pequeño de $[OH^-]$ de 1.82, la solución es en definitiva ácida.

Intervalo de pH de algunas sustancias comunes

Sustancia	Intervalo de pH
Contenido del jugo gástrico (humano)	1.6 - 3.0
Bebidas carbonatadas	2.0 - 4.0
Limones	2.2 - 2.4
Vinagre	2.4 - 3.4
Jitomate	4.0 - 4.4
Cerveza	4.0 - 5.0
Orina (humana)	4.8 - 8.4
Leche (de vaca)	6.3 - 6.6
Saliva (humana)	6.5 - 7.5
Plasma sanguíneo (humano)	7.3 - 7.5
Clara de huevo	7.6 - 8.0
Leche de magnesia	10.5
Amoniaco casero	11 - 12

Más ácido

Más básico

Tabla 18.3 Relación entre $[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$ y pOH

$[H_3O^+]$	pH	pOH	$[OH^-]$
10^{-15}	15	−1	10^{1}
10^{-14}	14	0	1
10^{-13}	13	1	10^{-1}
10^{-12}	12	2	10^{-2}
10^{-11}	11	3	10^{-3}
10^{-10}	10	4	10^{-4}
10^{-9}	9	5	10^{-5}
10^{-8}	8	6	10^{-6}
10^{-7}	7	7	10^{-7}
10^{-6}	6	8	10^{-8}
10^{-5}	5	9	10^{-9}
10^{-4}	4	10	10^{-10}
10^{-3}	3	11	10^{-11}
10^{-2}	2	12	10^{-12}
10^{-1}	1	13	10^{-13}
1	0	14	10^{-14}
10^{1}	−1	15	10^{-15}

Concentración de H_3O^+

Concentración de OH^-

Aumenta la basicidad

Neutra

Aumenta la acidez

Advierta que el pH puede ser de cero o un número negativo pequeño en soluciones concentradas de ácido fuerte. Un pH = −1.0 representa una $[H^+]$ = 10.0 *M*, lo cual es, con certeza, posible para un ácido fuerte concentrado. Sin embargo, un pH = −2.0 representa una solución con una $[H^+]$ = 100.0 *M*, lo cual no es posible.

NALICE

Cuando se pide calcular el pH de una solución básica, de ordinario primero se determina el valor de pOH. Es muy importante recordar que, para calcular el pH, se resta el valor de pOH de 14.0; también debe recordar el concepto sencillo de que el pH de una solución básica es mayor que 7.0.

Ejemplo 18.6 Cálculo de pH y pOH

Calcule $[H_3O^+]$, pH, $[OH^-]$ y pOH de una solución de $Ca(OH)_2$ 0.015 *M*.

Estrategia

Se escribe la ecuación de ionización de la base fuerte $Ca(OH)_2$, con la cual se obtiene $[OH^-]$. Luego se calcula el pOH. Se utilizan las relaciones $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$ y pH + pOH 14.00 para calcular pH y $[H_3O^+]$.

Solución

$$Ca(OH)_2 \xrightarrow{H_2O} Ca^{2+} + 2OH^-$$

Como el hidróxido de calcio es una base fuerte (se disocia por completo), se sabe que

$$[OH^-] = 2 \times 0.015\ M = 0.030\ M$$

$$pOH = -\log [OH^-] = -\log (0.030) = -(-1.52) = 1.52$$

Ya se sabe que pH + pOH = 14.00. Por lo tanto,

$$pH = 14.00 - pOH = 14.00 - 1.52 = 12.48$$

Como $[H_3O^+]\ [OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$, la $[H_3O^+]$ puede calcularse con facilidad.

$$[H_3O^+] = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{[OH^-]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.030} = 3.3 \times 10^{-13}\ M$$

Ahora debe resolver los ejercicios 26 y 37.

▶ Un medidor de pH es más exacto que un indicador para medir valores de pH.

El pH de una solución puede determinarse por medio de un medidor de pH (figura 18.1) o con un indicador. Los **indicadores** ácido-base son compuestos orgánicos complejos de color intenso que tienen colores diferentes en soluciones de pH distinto (sección 19.4). Muchos son ácidos o bases débiles cuya utilidad se restringe a intervalos de pH bastante estrechos. Los *indicadores universales* son mezclas de varios indicadores; exhiben varios cambios de color en un intervalo amplio de valores de pH.

Cuando se emplea el método del indicador, se preparan varias soluciones de pH conocido (soluciones patrón). Se agrega un indicador universal a cada una; las soluciones de pH distinto exhiben colores diferentes (figura 18.2). Luego se añade el mismo indicador universal a la solución de pH desconocido y se compara su color con el de las soluciones patrón; las soluciones que poseen el mismo pH exhiben el mismo color.

También se emplea papel indicador universal para determinar el pH. En una tira de papel indicador se coloca una gota de la solución, o bien, la tira de papel se introduce en ella. Entonces, el color de la tira de papel se compara con una escala de color que viene pegada al recipiente que lo contiene para establecer el pH de la solución.

Figura 18.1 Con un medidor de pH se obtiene el pH de una solución en forma directa. Cuando un electrodo se introduce en una solución, en el medidor se lee el pH, el cual se basa en el electrodo de vidrio. Este dispositivo sensible genera un voltaje que es proporcional al pH de la solución en la cual se introduce el electrodo. El instrumento posee un circuito eléctrico para amplificar el voltaje del electrodo y un medidor que relaciona el voltaje con el pH de la solución. Antes de utilizarlo, el medidor debe calibrarse con varias soluciones de pH conocido.

© Charles D. Winters

A Soluciones que contienen un indicador universal. Un indicador universal exhibe un intervalo amplio de colores conforme varía el pH, y los valores de pH se muestran en números negros. Estas soluciones varían desde un pH totalmente ácido (*arriba a la izquierda*) hasta uno totalmente básico (*abajo a la derecha*).

© George Stanley

B El papel pH universal se ha impregnado con el indicador universal, lo cual permite medir con facilidad un intervalo muy amplio de pH al comparar la tira de prueba con la escala de color que aparece en el recipiente.

Figura 18.2

© Charles Steele

El pH de algunas sustancias comunes se mide con un indicador universal. Véase la figura 18.2 para interpretar los colores del indicador.

18.4 Constantes de ionización de ácidos y bases monopróticos débiles

Ya se estudiaron los ácidos y bases fuertes; existen relativamente pocos de ellos. Los ácidos débiles son mucho más numerosos que los ácidos fuertes. Por esta razón se pidió la memorización de algunos ácidos fuertes (consulte la tabla 18.1). Puede estar casi seguro de que los otros ácidos que se encuentran en este libro serán ácidos débiles. En la tabla 18.4 aparecen el nombre, la fórmula, constante de ionización y el valor de pK_a de unos cuantos ácidos débiles comunes. En el apéndice F se ofrece una lista más grande de valores de K_a. Los ácidos *débiles* se ionizan muy poco en solución acuosa diluida. La clasificación de ácidos como fuertes o débiles se basa *en el grado en el que estos se ionizan en solución acuosa diluida*.

Algunos ácidos débiles son muy conocidos. El vinagre es una solución de ácido acético, CH_3COOH, al 5%. Las bebidas carbonatadas son soluciones saturadas de dióxido de carbono en agua, lo cual produce ácido carbónico.

$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

Los frutos cítricos contienen ácido cítrico, $C_3H_5O(COOH)_3$. Algunos ungüentos y polvos que se emplean con fines medicinales contienen ácido bórico, H_3BO_3, y este uso cotidiano de los ácidos débiles sugiere la diferencia entre los ácidos fuertes y débiles. La diferencia es que *los ácidos fuertes se ionizan por completo en solución acuosa diluida, en tanto que los ácidos débiles sólo se ionizan muy poco*.

► ¿Por qué puede decirse que las bebidas carbonatadas son soluciones *saturadas* de CO_2?

Considere la reacción que tiene lugar cuando un ácido débil, como el ácido acético, se disuelve en agua. La ecuación de la ionización del ácido acético es

$$CH_3COOH(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

La constante de equilibrio de esta reacción puede representarse como

$$K_c = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH][H_2O]}$$

Debe recordarse que la definición termodinámica de K se da en términos de actividades. En soluciones diluidas, la actividad del H_2O (casi) pura es en esencia de 1. La actividad de las especies disueltas es numéricamente igual a su concentración molar; por lo tanto, **la constante de ionización** de un ácido débil, K_a, no incluye un término de concentración del agua.

▶ Un **ácido monoprótico** sólo tiene un H ionizable.

$pK_a = -\log K_a$.

Tabla 18.4 Constante de ionización y valor de pK_a de algunos ácidos monopróticos débiles

Ácido	Reacción de ionización	K_a a 25 °C	pK_a
ácido fluorhídrico	$HF + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + F$	7.2×10^{-4}	3.14
ácido nitroso	$HNO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}	3.35
ácido acético	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$	1.8×10^{-5}	4.74
ácido hipocloroso	$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^-$	3.5×10^{-8}	7.45
ácido cianhídrico	$HCN + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}	9.40

De ordinario, HA se utiliza como representación general de un ácido monoprótico y A^- el de su base conjugada. La ecuación de ionización de un ácido monoprótico débil puede escribirse como

$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Por ejemplo, para el ácido acético puede escribirse ya sea

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]}$$

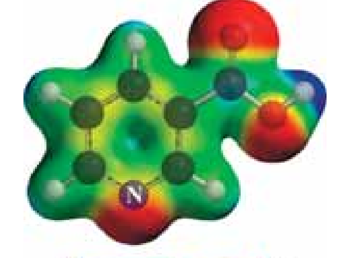
o

▶ El valor de K_a puede encontrarse en la tabla 18.4.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Esta expresión indica que en soluciones acuosas diluidas de ácido acético la concentración de H_3O^+ multiplicada por la concentración de CH_3COO^- y luego dividida entre la concentración de ácido acético *no ionizado* es igual a 1.8×10^{-5}.

La constante de ionización de ácidos (y bases) débiles debe calcularse a partir de *datos determinados por medios experimentales*. Mediante las mediciones de pH, conductividad o depresión del punto de congelamiento se obtienen los datos para poder calcular estas constantes.



▶ La estructura del ácido nicotínico es

H, O, HC, C, C—C—O—H, HC, CH, N

El ácido nicotínico, también llamado niacina, es una vitamina necesaria en la dieta humana y no tiene ninguna relación fisiológica con la nicotina.

Ejemplo 18.7 Cálculo de K_a y pK_a a partir de concentraciones al equilibrio

El ácido nicotínico es un ácido orgánico monoprótico débil que puede representarse como HA.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$$

Se encontró que una solución diluida de ácido nicotínico contiene las siguientes concentraciones en equilibrio a 25 °C. ¿Cuáles son los valores de K_a y pK_a? $[HA] = 0.049\ M$, $[H_3O^+] = [A^-] = 8.4 \times 10^{-4}\ M$.

Estrategia

Se tienen las concentraciones *al equilibrio*, de modo que se sustituyen en la expresión de K_a.

Respuesta

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

$$K_a = \frac{(8.4 \times 10^{-4})(8.4 \times 10^{-4})}{0.049} = 1.4 \times 10^{-5}$$

La expresión de la constante de equilibrio es

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 1.4 \times 10^{-5} \qquad pK_a = -\log(1.4 \times 10^{-5}) = 4.85$$

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

Ejemplo 18.8 Cálculo de K_a a partir del porcentaje de ionización

El ácido acético está ionizado al 4.2% en una solución 0.0100 *M*. Calcule la constante de ionización.

Estrategia

Se escribe la ecuación de ionización del ácido acético y la expresión de su constante de equilibrio. A continuación se emplea el porcentaje de ionización para llenar el resumen de reacción y entonces los valores se sustituyen en la expresión de K_a.

Respuesta

Las ecuaciones de ionización del CH_3COOH y su constante de ionización son

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \quad \text{y} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

Debido a que el 4.2% del CH_3COOH se ioniza

$$M_{CH_3COOH} \text{ que se ioniza} = 0.042 \times 0.0100\,M = 4.2 \times 10^{-4}\,M$$

Cada mol de CH_3COOH que se ioniza forma una mol de H_3O^+ y una mol de CH_3COO^-, lo cual se representa en el resumen de reacción.

	$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ CH_3COO^-
inicial	0.0100 *M*	≈0 *M*	0 *M*
cambio	$-4.2 \times 10^{-4}\,M$	$+4.2 \times 10^{-4}\,M$	$+4.2 \times 10^{-4}\,M$
en el equilibrio	$9.58 \times 10^{-3}\,M$	$4.2 \times 10^{-4}\,M$	$4.2 \times 10^{-4}\,M$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_a, se obtiene el valor de K_a.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(4.2 \times 10^{-4})(4.2 \times 10^{-4})}{9.58 \times 10^{-3}} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 38.

ANALICE

La concentración del ácido acético en el equilibrio está representada de manera algebraica por (0.0100 *M* − *x*). No se ignoró el valor *x* en este caso debido a que se encontraba dentro de dos órdenes de magnitud del número del cual se estaba restando.
0.0100 − 0.00042 = 0.00958 o $9.58 \times 10^{-3}\,M$

Ejemplo 18.9 Cálculo de K_a a partir del pH

El pH medido de una solución de ácido cloroacético, $ClCH_2COOH$, 0.115 *M* es de 1.92. Calcule el valor de K_a de este ácido monoprótico débil.

Estrategia

Por simplicidad, $ClCH_2COOH$ se representa como HA. Se escribe la ecuación de ionización y la expresión de K_a. En seguida se calcula $[H_3O^+]$ con el pH que se tiene y se llena el resumen de reacción. Por último, se hace la sustitución en la expresión de K_a.

Respuesta

La ionización de este ácido monoprótico débil y la expresión de su constante de ionización pueden representarse como

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad \text{y} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$

Se calcula $[H_3O^+]$ a partir de la definición de pH.

$$pH = -\log [H_3O^+]$$

$$[H_3O^+] = 10^{-pH} = 10^{-1.92} = 0.012\,M$$

Se emplea el resumen de reacción acostumbrado. En este punto, ya se conocen [HA] *original* y $[H_3O^+]$ de *equilibrio*. A partir de esta información se llena la línea de "cambio" y entonces se deducen los demás valores de equilibrio.

	HA + $H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+ A^-
inicial	0.115 *M*	≈0 *M*	0 *M*
cambio por rxn	−0.012 *M*	+0.012 *M*	+0.012 *M*
en el equilibrio	0.103 *M*	0.012 *M*	0.012 *M*

© Charles Steele

Algunos ácidos débiles domésticos de uso común. Una tira de papel impregnada con indicador universal es conveniente para estimar el pH de una solución.

ANALICE

Observe que debido a que se presentó la concentración de H_3O^+ en forma de pH, no existen valores de *x* por resolver, solamente existe el valor de K_a. Por lo tanto, este es un problema muy fácil de resolver mientras se convierta el pH a la concentración de H_3O^+, se tenga cuidado de ajustar el balance de la ecuación con el cambio inicial por rxn y se haga un equilibrio correcto de los valores.

Ahora que ya se conocen todas las concentraciones, se puede calcular K_a.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(0.012)(0.012)}{0.103} = 1.4 \times 10^{-3}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 40.

Sugerencia para resolver problemas Llenado del resumen de reacción

En los ejemplos 18.8 y 18.9 se empleó el valor de una concentración al equilibrio para determinar el cambio de concentración. Se debe adquirir habilidad en el uso de datos para determinar los valores que se relacionan a través de una ecuación química. Se repasará lo que se hizo en el ejemplo 18.9. Cuando se comenzó a llenar el resumen de reacción sólo se conocían la expresión de equilibrio, las concentraciones iniciales y la concentración al equilibrio de H_3O^+. Los siguientes pasos muestran cómo se llenan los espacios de los valores que faltan en el orden que indican las flechas rojas numeradas.

1. $[H_3O^+]_{equil} = 0.012\ M$, de modo que se registra este valor
2. $[H_3O^+]_{inicial} \approx 0$, de modo que el cambio de $[H_3O^+]$ por rxn debe ser $+0.012\ M$
3. En la formación de $0.012\ M\ H_3O^+$ se consumen $0.012\ M$ de HA, de modo que el cambio de $[HA] = -0.012\ M$
4. $[HA]_{equil} = [HA]_{orig} + [HA]_{cambio} = 0.115\ M + (-0.012\ M) = 0.103\ M$
5. La formación de $0.012\ M\ H_3O^+$ también produce $0.012\ M\ A^-$
6. $[A^-]_{equil} = [A^-]_{orig} + [A^-]_{cambio} = 0\ M + 0.012\ M = 0.012\ M$

En el equilibrio, $[H_3O^+] = 0.012\ M$ de modo que ①

	HA	+ $H_2O \rightleftharpoons$	H_3O^+	+	A^-
inicial	0.115 *M*		0 *M*		0 *M*
cambio por rxn	−0.012 *M* ③		+0.012 *M* ⑤		0.012 *M*
en el equilibrio	0.103 *M* ④		② 0.012 *M*	⑥	0.012 *M*

Las **constantes de ionización** son constantes de equilibrio de reacciones de ionización, de modo que su valor indica el grado al cual se ionizan los electrolitos débiles. A igual concentración, los ácidos con valor alto de constante de ionización se ionizan mucho más (y son ácidos más fuertes) que los ácidos con constante de ionización pequeña. En la tabla 18.4 puede verse que el orden en que disminuye la fuerza ácida de estos cinco ácidos débiles es

$$\text{(ácido más fuerte)} \quad HF > HNO_2 > CH_3COOH > HOCl > HCN \quad \text{(ácido más débil)}$$

▶ Recuerde que en la terminología de Brønsted-Lowry un ácido forma su base conjugada por pérdida de un H^+.

Por el contrario, en la terminología de Brønsted-Lowry (sección 10.4), el orden de aumento de la fuerza básica de los aniones de estos ácidos es

$$\text{(base más débil)} \quad F^- < NO_2^- < CH_3COO^- < OCl^- < CN^- \quad \text{(base más fuerte)}$$

Si se conoce el valor de la constante de ionización de un ácido débil, puede calcularse la concentración de las especies presentes en soluciones de concentración inicial conocida.

▶ La fórmula del ácido hipocloroso se escribió como HOCl en lugar de HClO para destacar que su estructura es H—O—Cl.

Ejemplo 18.10 Cálculo de concentraciones a partir de K_a

a) Calcule la concentración de las especies presentes en ácido hipocloroso, HOCl, 0.10 *M*. El valor de K_a del HOCl es de 3.5×10^{-8}. *b*) ¿Cuál es el pH de esta solución?

Estrategia

Se escribe la ecuación de ionización del ácido débil y su expresión de K_a. A continuación se representan las concentraciones al *equilibrio* de manera algebraica y se sustituyen en la expresión de K_a. Por último, se calculan las concentraciones y el pH.

Solución

a) La ecuación de ionización del HOCl y su expresión de K_a son

$$HOCl + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OCl^- \quad \text{y} \quad K_a = \frac{[H_3O^+][OCl^-]}{[HOCl]} = 3.5 \times 10^{-8}$$

Se desea conocer las concentraciones en solución de H_3O^+, ClO^- y del HOCl no ionizado. Se requiere una representación algebraica de las concentraciones, pues no existe otro camino obvio para obtener dichas concentraciones.

Sea x = mol/L de HOCl que se ioniza. Luego se escribe la línea de "cambio" y se llena el resumen de reacción.

	HOCl	+ H_2O $\rightleftharpoons$	H_3O^+	+ OCl^-
inicial	$0.10\ M$		$\approx 0\ M$	$0\ M$
cambio por rxn	$-x\ M$		$+x\ M$	$+x\ M$
en el equilibrio	$(0.10 - x)\ M$		$x\ M$	$x\ M$

Al sustituir estas representaciones algebraicas en la expresión de K_a, se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+][OCl^-]}{[HOCl]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} = 3.5 \times 10^{-8}$$

Esta es una ecuación cuadrática, pero no es necesario resolverla usando la fórmula cuadrática. El valor pequeño de la constante de equilibrio, K_a, indica que no se ioniza mucho del ácido original. Por lo tanto, puede considerarse que $x \ll 0.10$. Si x es muy pequeño comparado con 0.10, no importa mucho si se resta, y puede suponerse que $(0.10 - x)$ es casi igual a 0.10. Por lo tanto, la ecuación viene a ser

$$\frac{x^2}{0.10} \approx 3.5 \times 10^{-8} \qquad x^2 \approx 3.5 \times 10^{-9} \quad \text{de modo que} \quad x \approx 5.9 \times 10^{-5}$$

En la representación algebraica,

$$[H_3O^+] = x\ M = 5.9 \times 10^{-5}\ M\ ; \quad [OCl^-] = x\ M = 5.9 \times 10^{-5}\ M$$

$$[HOCl] = (0.10 - x)\ M = (0.10 - 0.000059)\ M = 0.10\ M$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.9 \times 10^{-5}} = 1.7 \times 10^{-10}\ M$$

b) $pH = -\log(5.9 \times 10^{-5}) = 4.23$

Ahora debe resolver el ejercicio 42.

ANALICE

No se toma en cuenta el 1.0×10^{-7} mol/L de H_3O^+ que se genera por ionización del agua *pura;* recuerde (consulte la sección 18.2) que la adición de un ácido al agua reduce la ionización del H_2O, por lo que $[H_3O^+]$ es aun menor que 1.0×10^{-7} *M*.

ANALICE

Debido a que $x \approx 5.9 \times 10^{-5}$, es más de dos órdenes de magnitud menor que 0.10. Por lo tanto, la aproximación de no tomar en cuenta la x en la expresión $0.10 - x$ para simplificar el álgebra fue correcta.

Sugerencia para resolver problemas Simplificación de ecuaciones cuadráticas

Es común encontrar ecuaciones cuadráticas o de orden superior en los cálculos de equilibrio. Con las calculadoras modernas programables es posible resolver estos problemas mediante métodos iterativos. Sin embargo, es frecuente poder hacer que un problema sea más sencillo utilizando cierto sentido común matemático.

Cuando la variable lineal (x) de una ecuación *cuadrática* se suma o se resta de un número mucho más grande, ésta suele descartarse si es suficientemente pequeña. Una regla práctica para determinar si la variable puede descartarse en los cálculos de equilibrio es: si el exponente de 10 del valor de K es -3 (p. ej., 10^{-3}) o menor (-4, -5, -6, etcétera), entonces la variable puede ser suficientemente pequeña como para descartarse cuando ésta se suma o se resta de un número con dos órdenes de magnitud mayor (p. ej., 0.1 si $K_a = 0.001$ o 1×10^{-3}). Se resuelve el problema sin tomar en cuenta x. A continuación el valor de x se compara con el número al que se debe sumar o restar. Si x es mayor que el 5% de ese número, *no* se justifica la suposición, y la ecuación debe resolverse con la fórmula cuadrática.

© Charles D. Winters.

El pH de una bebida gaseosa puede medirse con un medidor de pH moderno. Muchos refrescos de cola son bastante ácidos debido al CO_2 y al ácido fosfórico disueltos (ambos son ácidos débiles).

Se examinará este supuesto aplicado al ejemplo 18.10. La ecuación cuadrática es

$$\frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} = 3.5 \times 10^{-8}$$

Como 3.5×10^{-8} es un valor de K_a muy pequeño, se sabe que el ácido se ioniza muy poco. Por lo tanto, x es muy pequeño en comparación con 0.10, de modo que puede escribirse $(0.10 - x) \approx 0.10$.

Entonces la ecuación viene a ser $\frac{x^2}{0.10} \approx 3.5 \times 10^{-8}$. Para resolverla se saca la raíz cuadrada de ambos miembros. Para comprobar, se ve que el resultado $x \approx 5.9 \times 10^{-5}$ sólo es el 0.059% de 0.10. Este error es mucho menor que el 5%, por lo que la suposición se justifica. Se le invita a que utilice la fórmula cuadrática para verificar que la respuesta que se obtiene de esta manera es correcta dentro del error por redondeo.

El argumento precedente es meramente algebraico. Puede utilizarse nuestra intuición química para llegar a la misma conclusión. Un valor pequeño de K_a (10^{-3} o menor) indica que el grado de ionización es pequeño; por lo tanto, casi todo el ácido débil existe en forma de moléculas no ionizadas. La cantidad que se ioniza es insignificante comparada con la concentración del ácido débil no ionizado.

A raíz de los cálculos del ejemplo 18.10 pueden sacarse varias conclusiones. En una solución que sólo contiene *un ácido monoprótico débil*, la concentración de H_3O^+ es igual a la concentración del anión del ácido. La concentración del ácido diluido no ionizado es casi igual a la molaridad de la solución.

Ejemplo 18.11 Porcentaje de ionización

Calcule el porcentaje de ionización de una solución de ácido acético 0.10 *M*.

Estrategia

Escriba la ecuación de ionización y la expresión de K_a. Se sigue el procedimiento que se utilizó en el ejemplo 18.10 para obtener la concentración del ácido que se ioniza. A continuación, la concentración de ácido que se ioniza se sustituye en la expresión del porcentaje de ionización. El porcentaje se define como (parte/total) × 100%, de modo que el porcentaje de ionización es

$$\% \text{ de ionización} = \frac{[CH_3COOH]_{\text{ionizado}}}{[CH_3COOH]_{\text{inicial}}} \times 100\%$$

Respuesta

La ecuación de ionización del CH_3COOH y su K_a son

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^- \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Se procede como en el ejemplo 18.10. Sea $x = [CH_3COOH]_{\text{ionizado}}$.

	$CH_3COOH + H_2O$	$\rightleftharpoons H_3O^+$	$+ CH_3COO^-$
inicial	0.10 *M*	≈0 *M*	0 *M*
cambio por rxn	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
en el equilibrio	$(0.10 - x)$ *M*	x *M*	x *M*

▶ El $[H_3O^+]$ original puede escribirse como 1.0×10^{-7} *M*. En las soluciones de ácidos débiles muy *diluidas*, tendría que tomarse esto en cuenta. En esta solución ácida, $(1.0 \times 10^{-7} + x) \approx x$.

Sustituyendo en la expresión de la constante de ionización, se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} = 1.8 \times 10^{-5}$$

Si se aplica la simplificación al suponer que $(0.10 - x) \approx 0.10$, se tiene que

$$\frac{x^2}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad x^2 = 1.8 \times 10^{-6} \qquad x = 1.3 \times 10^{-3}$$

Esto da $[CH_3COOH]_{ionizado} = x = 1.3 \times 10^{-3}\ M$. Ahora puede calcularse el porcentaje de ionización de la solución de CH_3COOH 0.10 *M*.

$$\%\ \text{de ionización} = \frac{[CH_3COOH]_{ionizado}}{[CH_3COOH]_{inicial}} \times 100\% = \frac{1.3 \times 10^{-3} M}{0.10\ M} \times 100\% = 1.3\%$$

La suposición de que $(0.10 - x) \approx 0.10$ es razonable porque $(0.10 - x) = (0.10 - 0.0013)$. Por consiguiente, *x* es de cerca de dos órdenes de magnitud menor que el valor 0.10 del cual se está restando (o sólo hay una diferencia del orden del 1% respecto de 0.10). Sin embargo, cuando el valor de K_a del ácido débil es significativamente mayor que 10^{-3}, esta suposición llevaría a tener un error considerable debido a que el valor de *x* sería lo bastante grande para ocasionar un cambio significativo cuando se resta de la concentración inicial.

Ahora debe resolver el ejercicio 48.

▶ Advierta que no es necesario despejar de manera explícita $[H_3O^+]$ y $[CH_3COO^-]$ para responder la pregunta. En el arreglo puede verse que éstas son $1.3 \times 10^{-3}\ M$.

En soluciones diluidas, el ácido acético existe, en esencia, en forma de moléculas no ionizadas o ácidos débiles; hay relativamente pocos iones hidronio y acetato. En la solución 0.10 *M*, el CH_3COOH está ionizado el 1.3%; por cada 1000 moléculas de CH_3COOH que tiene la solución original, hay 13 iones H_3O^+ y 13 iones CH_3COO^-, y 987 moléculas de CH_3COOH no ionizadas. En los ácidos más débiles de la misma concentración, el número de moléculas no ionizadas sería aún mayor.

Por el momento se puede tener un indicio de la fuerza de un ácido cuando se cuenta con su valor de K_a. Considere unas soluciones 0.10 *M* de HCl (un ácido fuerte), de CH_3COOH (ejemplo 18.11) y HOCl (ejemplo 18.10). Si se calcula el porcentaje de ionización del HOCl 0.10 *M* (como se hizo en el ejemplo 18.11 para el CH_3COOH 0.10 *M*), se encuentra que su ionización es del 0.059%. En la solución 0.10 *M*, el HCl está ionizado casi por completo (100%). Los datos de la tabla 18.5 muestran que la $[H_3O^+]$ del HCl 0.10 *M* es casi 77 veces mayor que la de CH_3COOH 0.10 *M* y casi 1700 veces más grande que en el HOCl 0.10 *M*.

Muchos científicos prefieren usar valores de pK_a en lugar de valores de K_a de ácidos débiles. Recuerde que, en general, el operador "p" se refiere a logaritmos negativos. El valor de pK_a de un ácido débil es el logaritmo negativo de su valor de K_a.

$$pK_a = -\log K_a$$

Ejemplo 18.12 Valores de p*Ka*

El valor de K_a de los ácidos acético y fluorhídrico es de 1.8×10^{-5} y 7.2×10^{-4}, respectivamente. ¿Cuál es valor de pK_a de estos ácidos?

Estrategia

El pK_a se define como el logaritmo negativo de K_a (esto es, $pK_a = -\log Ka$), de modo que se toma el logaritmo negativo de cada valor de K_a.

Respuesta

Para el CH_3COOH,

$$pK_a = -\log K_a = -\log(1.8 \times 10^{-5}) = -(-4.74) = 4.74$$

Para el HF,

$$pK_a = -\log K_a = -\log(7.2 \times 10^{-4}) = -(-3.14) = 3.14$$

Ahora debe resolver el ejercicio 50.

Tabla 18.5 Comparación del grado de ionización de algunos ácidos

Solución del ácido	Constante de ionización	pK_a	$[H_3O^+]$	pH	Porcentaje de ionización
HCl 0.10 *M*	muy grande	–	0.10 *M*	1.00	≈100
CH_3COOH 0.10 *M*	1.8×10^{-5}	4.74	0.0013 *M*	2.89	1.3
HOCl 0.10 *M*	3.5×10^{-8}	7.46	0.000059 *M*	4.23	0.059

© Beckman Instruments

Para mejorar la calidad de esta fotografía de un medidor de pH, se suspendió un sólido inerte en el líquido.

Del ejemplo 18.12, puede advertirse que el ácido más fuerte (en este caso el HF) tiene el valor de K_a más grande y el valor de pK_a más pequeño. Por el contrario, el ácido más débil (en este caso el CH_3COOH) tiene el valor más pequeño de K_a y el valor más grande de pK_a.

▶ Un enunciado semejante es cierto para las bases débiles; esto es, a la base más fuerte le corresponden el valor más grande de K_b y el valor más pequeño de pK_b.

Entre más débil es un ácido, menor es su valor de K_a y más grande su valor de pK_a.

De manera similar, entre más débil es una base, menor es su valor de K_b y más grande su valor de pK_b.

Los ácidos fuertes tienen valores de K_a más grandes y valores de pK_a *negativos*. Por ejemplo, el HCl tiene un $K_a \approx 1 \times 10^8$ y un p$K_a \approx -8$.

Ejemplo 18.13 Fuerza ácida y valores de K_a

Dados los siguientes ácidos débiles y sus valores de K_a, ordénelos según *a*) su acidez creciente y *b*) su valor creciente de pK_a.

Ácido	Ka
HOCl	3.5×10^{-8}
HCN	4.0×10^{-10}
HNO_2	4.5×10^{-4}

Estrategia

a) Puede verse que el ácido más fuerte de este grupo es el HNO_2 debido a que tiene el valor de K_a más grande. El ácido más débil es el HCN pues su valor de K_a es el más pequeño. *b*) No es necesario calcular los valores de pK_a para responder la pregunta. Recuerde que el ácido mucho más débil posee el valor de pK_a más grande y el ácido más fuerte el valor de pK_a más pequeño; por lo tanto, el orden de valores crecientes de pK_a es exactamente el inverso del orden de la parte *a*).

Ácidos del más débil al más fuerte:

Ácido	K_a	pK_a
HCN	4.0×10^{-10}	9.40
HOCl	3.5×10^{-8}	7.46
HNO2	4.5×10^{-4}	3.35

Incremento de acidez

Respuesta

***a*)** Fuerza ácida creciente: HCN < HOCl < HNO_2

***b*)** Valor creciente de pK_a: HNO_2 < HOCl < HCN

Ahora debe resolver el ejercicio 109.

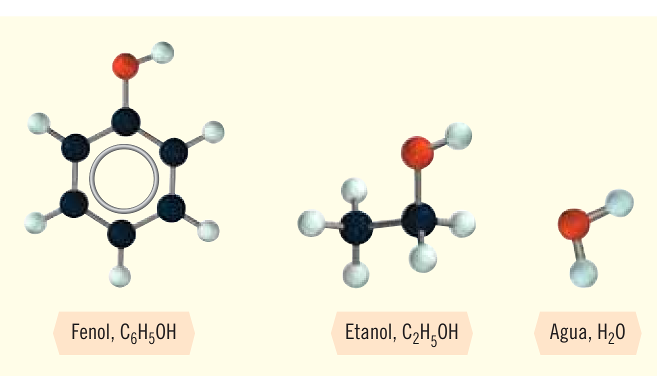
▶ No debe confundirse la fuerza de un ácido con su reactividad; la fuerza ácida se refiere al grado de ionización del ácido y no a las reacciones que experimenta.

Es posible que el lector ya sepa que el ácido fluorhídrico disuelve el vidrio; sin embargo, el HF *no* es un ácido fuerte. La reacción del vidrio con el ácido fluorhídrico ocurre porque los silicatos reaccionan con el HF para formar tetrafluoruro de silicio, SiF_4, o $[SiF_6]^{2-}$ en solución acuosa. Esta reacción no da indicio alguno de la fuerza del ácido fluorhídrico, sólo indica que tiene una reactividad poco usual hacia el SiO_2 (vidrio).

En el capítulo 10 se estudió la fuerza de los ácidos binarios en función de la posición del anión en la tabla periódica. También se vio la fuerza de los ácidos ternarios que tienen el mismo elemento central en términos del estado de oxidación del elemento central, los cuales son tendencias empíricas. Ahora, con el empleo de los valores de K_a y pK_a, se puede llegar a conclusiones más precisas respecto de la acidez o alcalinidad de los compuestos. En los siguientes ejemplos se ilustra una correlación entre el valor de K_a y sus propiedades.

Ejemplo 18.14 Comparación de la fuerza ácida de tipos de compuestos

Mediante una comparación de la estructura del fenol, el miembro más sencillo del grupo de compuestos llamados fenoles (C_6H_5OH), etanol (CH_3CH_2OH) y agua (HOH).



▶ El círculo en el anillo del fenol indica la deslocalización del enlace pi.

se puede ver que cada uno contiene un grupo $-O-H$, el cual puede experimentar una reacción ácida. Estas tres reacciones y el valor de pK_a de los compuestos son

Agua: $H-O-H + H_2O \rightleftharpoons H-O^- + H_3O^+$ $\quad$ pK_w = 14.0

Etanol: $CH_3CH_2-O-H \rightleftharpoons H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2-O^- + H_3O^+$ $\quad$ pK_a = 15.9

Fenol: $C_6H_5-O-H + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5-O^- + H_3O^+$ $\quad$ pK_a = 10.0

a) Ordene los tres compuestos según su acidez decreciente. *b*) Calcule el pH de soluciones de etanol y fenol 0.010 *M* y compárelos con la acidez del agua pura.

Estrategia

a) Se conoce la acidez, pK_a, de cada compuesto, de modo que estos pueden ordenarse según su acidez. *b*) De las ecuaciones de ionización de cada compuesto que actúa como ácido, se puede escribir la expresión de K_a de cada uno y sustituirlo en ésta. Entonces, de la expresión resultante se despeja la concentración del ion hidronio y se calcula el pH.

Respuesta

***a*)** El fenol tiene el valor menor de pK_a, de modo que es el ácido más fuerte. El agua es el ácido más fuerte que sigue de estos tres compuestos y el etanol tiene el valor de pK_a más grande y, por lo tanto, es el ácido más débil.

▶ Cuanto más bajo es el valor de pK_a, tanto mayor es el valor de K_a y fuerte es el compuesto cuando actúa como ácido.

***b*)** *Para el agua*:

$$H-O-H + H_2O \rightleftharpoons H-O^- + H_3O^+ \quad pK_a\ (\text{o}\ pK_w) = 14.0$$

$$\text{Por lo tanto, } K_a = 1.0 \times 10^{-14}$$

$$H-O-H + H_2O \rightleftharpoons H-O^- + H_3O^+$$

Por la autoionización $\quad 1.0 \times 10^{-7}\ M \quad 1.0 \times 10^{-7}\ M$

$$[H_3O^+] = 1 \times 10^{-7} \quad pH = 7.00$$

Para el fenol:

	C_6H_5-O-H	$+ H_2O \rightleftharpoons$	$C_6H_5-O^-$	$+ H_3O^+$
inicial	0.010 *M*		0 *M*	$1.0 \times 10^{-7}\ M$
cambio por ionización	$-x\ M$		$+x\ M$	$+x\ M$
en el equilibrio	$(0.010 - x)\ M$		$x\ M$	$x + (1.0 \times 10^{-7})\ M$

$$pK_a = 10.0;\ \text{por lo tanto, } K_a = 1.0 \times 10^{-10}$$

Sustituyendo este valor en la expresión de la constante de ionización, se obtiene

$$1.0 \times 10^{-10} = \frac{x(x + (1.0 \times 10^{-7}))}{0.010 - x}$$

Si se hacen las suposiciones usuales de que $(0.010 - x) \approx 0.010\ M$ y que $x + (1.0 \times 10^{-7}) \approx x\ M$, se tiene

$$1.0 \times 10^{-10} = \frac{x^2}{0.010} \qquad x^2 = 1.0 \times 10^{-12} \qquad x = 1.0 \times 10^{-6}\ M$$

Esto da $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-6}$ $\quad$ pH = 6.00

[Si se resuelve usando la fórmula cuadrática, se obtiene $[H_3O^+] = 1.1 \times 10^{-6}\ M$ o pH = 5.96]

¡No en todos los casos *x* es lo suficientemente pequeña como para ignorarla! En el numerador, el número 1.0×10^{-7} se puede ignorar al compararlo con la variable *x*.

Para el etanol:

$$CH_3CH_2O-H + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2O^- + H_3O^+ \qquad pK_a = 15.9 \qquad K_a = 1.26 \times 10^{-16}$$

	$CH_3CH_2O-H + H_2O \rightleftharpoons$	$CH_3CH_2O^- +$	H_3O^+
inicial	$0.010\ M$	$0\ M$	$1.0 \times 10^{-7}\ M$
cambio por ionización	$-x\ M$	$+x\ M$	$+x\ M$
en el equilibrio	$(0.010 - x)\ M$	$x\ M$	$x + (1.0 \times 10^{-7})\ M$

Se puede hacer la suposición acostumbrada de que $(0.010 - x) \simeq 0.010\ M$, pero la de $x + (1.0 \times 10^{-7}) \simeq x\ M$ no es correcta en este caso. El lector puede demostrar esto suponiendo que $x + (1.0 \times 10^{-7}) \simeq x\ M$ y despejar x. En este cálculo se obtiene que $[H_3O^+] = 1 \times 10^{-9}\ M$. En ácidos muy débiles y ácidos (o bases) muy diluidos, la cantidad de ion hidrógeno (o ion hidróxido) que se produce sería pequeña en comparación con la que genera el solvente, el agua. En ácidos muy débiles, el $[H_3O^+]$ de equilibrio puede considerarse que proviene del agua pura, $1.0 \times 10^{-7}\ M$, más una cantidad insignificante que aporta la ionización del etanol. El supuesto aceptable sería

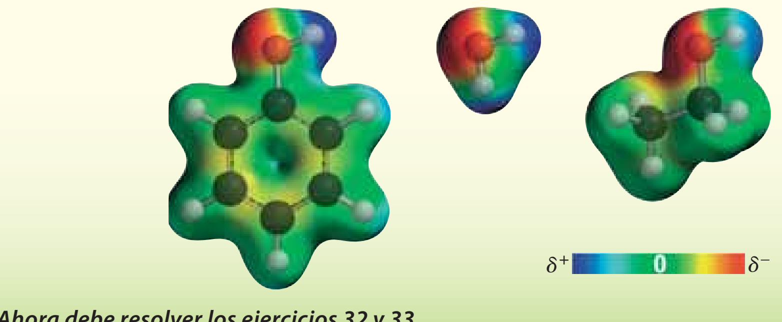
$$x + (1.0 \times 10^{-7}) \simeq 1.0 \times 10^{-7}\ M$$

$$K_a = 1.26 \times 10^{-16} = \frac{x\,(1.0 \times 10^{-7})}{0.010} \qquad x = 1.26 \times 10^{-11}$$

Si se sustituye en los valores de concentración, se obtiene

$$[H_3O^+] = (1.26 \times 10^{-11}) + (1.0 \times 10^{-7}) = 1.0 \times 10^{-7} \qquad pH = 7.00$$

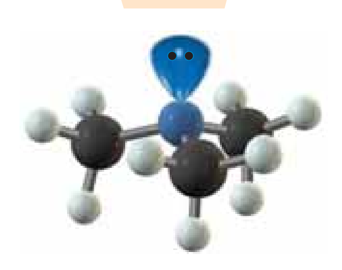
Puede advertirse que el fenol, un ácido más fuerte que el agua, da lugar a una solución acuosa cuyo pH es menor que 7 (una solución ácida). Sin embargo, el etanol, un ácido más débil que el agua, da lugar a una solución acuosa con la misma acidez del agua pura (pH = 7.0).



Ahora debe resolver los ejercicios 32 y 33.

► La acidez de una molécula no sólo depende de la polaridad del enlace O—H como lo demuestra un $\delta-$ mayor y un diferencial de carga $\delta+$ (intensidad de color roja-azul) en las gráficas de potencial de carga electrostática, sino también de la estabilización de la base conjugada (anión) luego de la disociación del H^+. El fenol puede estabilizar su anión con más efectividad que el etanol debido a su enlace pi deslocalizado en el sistema del anillo de C_6.

Amoniaco, NH_3



Trimetilamina, $(CH_3)_3N$

Hasta este punto sólo se ha puesto atención en los ácidos. Muy pocas bases débiles comunes son solubles en agua. El ejemplo más común es el del amoniaco acuoso. Cuando se estudió el enlace en compuestos covalentes (sección 8.8), se vio que hay un par de electrones no compartido en el átomo de nitrógeno del NH_3. Cuando el amoniaco se disuelve en agua, acepta un H^+ de una molécula de agua en una reacción reversible (sección 10.4). Se dice que el NH_3 se ioniza muy poco cuando experimenta esta reacción. Las soluciones acuosas de NH_3 son básicas debido a que producen iones OH^-.

$$:NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

Las aminas son derivados del NH_3 en los que uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos orgánicos, como lo indican las siguientes estructuras.

$H-\ddot{N}-H$ (con H abajo)	$H_3C-\ddot{N}-H$ (con H abajo)	$H_3C-\ddot{N}-H$ (con CH_3 abajo)	$H_3C-\ddot{N}-CH_3$ (con CH_3 abajo)
amoniaco NH_3	metilamina CH_3NH_2	dimetilamina $(CH_3)_2NH$	trimetilamina $(CH_3)_3N$

El átomo de nitrógeno se vuelve altamente básico con la adición de grupos de hidratos de carbono como el CH_3 (metilo). Estos se consideran como grupos donadores de electrones e incrementan la carga $\delta-$ en el nitrógeno, así como la capacidad del par de electrones no compartido individual para retirar el H^+ del agua.

Se conocen miles de aminas, y muchas son muy importantes en procesos bioquímicos. Las aminas de masa molecular baja son bases débiles solubles; por ejemplo, en la ionización de la trimetilamina se producen iones trimetilamonio y iones OH^-.

Transferencia de H^+

$$CH_3-\ddot{N}(CH_3)-CH_3 + H-OH \rightleftharpoons \left[CH_3-N(H)(CH_3)-CH_3\right]^+ + OH^-$$

trimetilamina
$(CH_3)_3N$

ion trimetilamonio
$(CH_3)_3NH^+$

© Charles D. Winters

El olor que se asocia con el pescado se debe a la presencia de aminas. Esta es una de las razones por las que se agrega limón a la comida del mar. El ácido cítrico (un ácido débil) neutraliza el olor de las aminas.

Ahora se considerará el comportamiento del amoniaco en solución acuosa. La reacción del amoniaco con el agua y su expresión de la constante de ionización son

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

y

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

▶ El subíndice "b" de K_b y pK_b indica que la sustancia se ioniza como base. En la expresión de K_b no se incluye el $[H_2O]$ por las mismas razones que se describieron para K_a. Recuerde que pK_b significa $-\log K_b$.

El hecho de que el valor de K_b del NH_3 acuoso sea igual al del K_a del CH_3COOH es mera coincidencia. Esto indica que en soluciones acuosas de la misma concentración, el NH_3 y el CH_3COOH se ionizan en un grado semejante. En la tabla 18.6 se dan los valores de K_b y pK_b de algunas bases débiles comunes. En el apéndice G aparecen más valores de K_b.

Los valores de K_b y pK_b de las bases débiles se usan de la misma manera que los valores de K_a y pK_a de ácidos débiles.

Tabla 18.6 Constante de ionización y valor de pK_b de algunas bases débiles

Base	Reacción de ionización	K_b a 25 °C	pK_b
amoniaco	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$	1.8×10^{-5}	4.74
metilamina	$(CH_3)NH_2 + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)NH_3^+ + OH^-$	5.0×10^{-4}	3.30
dimetilamina	$(CH_3)_2NH + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_2NH_2 + OH^-$	7.4×10^{-4}	3.13
trimetilamina	$(CH_3)_3N + H_2O \rightleftharpoons (CH_3)_3NH + OH^-$	7.4×10^{-5}	4.13
piridina	$C_5H_5N + H_2O \rightleftharpoons C_5H_5NH + OH^-$	1.5×10^{-9}	8.82
anilina	$C_6H_5NH_2 + H_2O \rightleftharpoons C_6H_5NH_3 + OH^-$	4.2×10^{-10}	9.38

anilina

piridina

Ejemplo 18.15 pH de una solución de base débil

Calcule el $[OH^-]$, el pH y el porcentaje de ionización de una solución acuosa de NH_3 0.20 M.

Estrategia

Se escribe la ecuación de la ionización del NH_3 acuoso y se representan en términos algebraicos las concentraciones al equilibrio. A continuación, se sustituyen en la expresión de K_b y se despejan $[OH^-]$ y $[NH_3]_{ionizado}$. Al conocer el $[OH^-]$, se calcula el pOH y por medio de él se encuentra el pH.

Respuesta

A continuación se escriben la ecuación de ionización del amoniaco acuoso y las representaciones algebraicas de las concentraciones al equilibrio. Sea $x = [NH_3]_{ionizado}$.

	NH_3	$+ H_2O \rightleftharpoons NH_4^+$	$+ OH^-$
inicial	0.20 M	0 M	≈0 M
cambio por rxn	$-x$ M	$+x$ M	$+x$ M
en el equilibrio	$(0.20 - x)$ M	x M	x M

▶ Como los valores de K_a y K_b de ordinario se conocen con sólo dos cifras significativas, muchas de las respuestas de los cálculos siguientes se limitarán a dos cifras significativas; por ejemplo, pH = 11.28 sólo tiene dos cifras significativas debido a que 11 indica el exponente de 10.

La sustitución en la expresión de la constante de ionización da

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.20 - x)}$$

De nuevo, esta ecuación puede simplificarse. El valor pequeño de K_b indica que la base está poco ionizada, de modo que puede suponerse que $x \ll 0.20$, o $(0.20 - x) \approx 0.20$ y se tiene

$$\frac{x^2}{0.20} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad x^2 = 3.6 \times 10^{-6} \qquad x = 1.9 \times 10^{-3}\ M$$

Así, $[OH^-] = x = 1.9 \times 10^{-3}\ M$, pOH = 2.72 y pH = 14 − pOH = 11.28. $[NH_3]_{\text{ionizado}} = x$, por lo que se puede calcular el porcentaje de ionización.

$$\%\ \text{de ionización} = \frac{[NH_3]_{\text{ionizado}}}{[NH_3]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{1.9 \times 10^{-3}}{0.20} \times 100\% = 0.95\%\ \text{de ionizado}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 54 y 108.

© Beckman Instruments

Medición del pH de una solución de amoniaco casero.

Ejemplo 18.16 Amoniaco casero

El pH de una solución de amoniaco casero es de 11.50. ¿Cuál es su molaridad? Suponga que el amoniaco es la única base (o ácido) presente.

Estrategia

Se tiene el pH de una solución de NH_3 acuoso. Se usa pH + pOH = 14.00 para obtener pOH, el cual puede convertirse en $[OH^-]$. A continuación se llena el resumen de la reacción de ionización y las representaciones de las concentraciones al equilibrio se sustituyen en la expresión de K_b.

Respuesta

Con un pH = 11.50 en equilibrio, se sabe que pOH = 2.50, de modo que $[OH^-] = 10^{-2.50} = 3.2 \times 10^{-3}\ M$. Este $[OH^-]$ resultante de la reacción se puede escribir con un cambio de línea. Así, la letra x representa la concentración *inicial* de NH_3, con lo que se puede completar el resumen de reacción.

En el equilibrio, $[OH^-] = 3.2 \times 10^{-3}\ M$, de modo que ①

	NH_3	$+ H_2O \rightleftharpoons$	NH_4^+	+	OH^-
inicial	$x\ M$		$0\ M$		$\approx 0\ M$
cambio por rxn	$-3.2 \times 10^{-3}\ M$ ④		$+3.2 \times 10^{-3}\ M$ ③		$+3.2 \times 10^{-3}\ M$
en el equilibrio	$(x - 3.2 \times 10^{-3})\ M$ ⑥		⑤ $3.2 \times 10^{-3}\ M$		② $3.2 \times 10^{-3}\ M$

Sustituyendo estos valores en la expresión de K_b del NH_3 acuoso, se obtiene

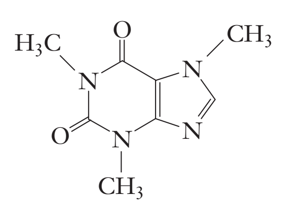
$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = \frac{(3.2 \times 10^{-3})(3.2 \times 10^{-3})}{(x - 3.2 \times 10^{-3})} = 1.8 \times 10^{-5}$$

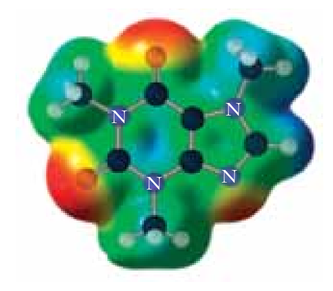
Esto sugiere que $(x - 3.2\ x\ 10^{-3}) \approx x$; por lo tanto, puede hacerse la aproximación.

$$\frac{(3.2 \times 10^{-3})(3.2 \times 10^{-3})}{x} = 1.8 \times 10^{-5} \qquad \text{y} \qquad x = NH_3\ 0.57\ M$$

La solución es NH_3 0.57 M; se justifica la suposición de que $(x - 3.2 \times 10^{-3}) \approx x$.

Ahora debe resolver los ejercicios 32, 54 y 56.





© Charles D. Winters

La cafeína es un ejemplo de una base débil.

Sugerencia para resolver problemas *x no siempre puede ignorarse*

Los estudiantes suelen preguntarse acerca de la aproximación del ejemplo 18.16 pensando que sólo x puede ignorarse. Puede considerarse solamente un término de la expresión cuando la expresión implica *suma* o *resta*. El juicio que debe hacerse es si *cualquiera* de los términos es suficientemente más pequeño que los demás, de modo que ignorarlo no afecta de manera significativa el resultado. En el ejemplo 18.16, x representa la concentración *inicial* de NH_3; 3.2×10^{-3} representa la concentración que se ioniza, la cual no puede ser mayor que x original. Se sabe que el NH_3 es una *base débil* ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$), de modo que sólo se ioniza una porción pequeña de la cantidad original. Puede suponerse con toda confianza que $3.2 \times 10^{-3} \ll x$; por lo tanto, $(x - 3.2 \times 10^{-3}) \approx x$, la aproximación que se utilizó en la solución del ejemplo.

ANALICE

En multiplicaciones o divisiones, nunca debe ignorarse un término x.

18.5 Ácidos polipróticos

Hasta el momento sólo se han estudiado los ácidos *monopróticos* débiles. Los ácidos que pueden aportar *dos* o más iones hidronio por molécula se conocen con el nombre de **ácidos polipróticos**. La ionización de los ácidos polipróticos tiene lugar de manera escalonada; esto es, de un protón a la vez. Como se ilustra en el siguiente ejemplo, de cada etapa puede escribirse la expresión de una constante de ionización. Se considerará al ácido fosfórico como un ácido poliprótico típico. Este ácido tiene tres átomos de hidrógeno ácidos y se ioniza en tres etapas.

$$H_3PO_4 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + H_2PO_4^- \qquad K_{a1} = \frac{[H_3O^+][H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + PO_4^{3-} \qquad K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3.6 \times 10^{-13}$$

▶ En cada expresión de K_a aparece $[H_3O^+]$, de modo que cada expresión K_a debe satisfacerse mediante la concentración total del H_3O^+ en solución.

Se advierte que K_{a1} es mucho mayor que K_{a2} y esta última mucho mayor que K_{a3}. En general, esto se cumple en ácidos polipróticos *inorgánicos* (apéndice F). Es común que las constantes de ionización sucesivas disminuyan en un factor de 10^4 a 10^6, aunque existen algunas diferencias que no están dentro de este intervalo. La gran disminución de los valores de las constantes de ionización sucesivas significa que cada etapa de la ionización de un ácido poliprótico ocurre en grado mucho menor que la de la etapa previa; por lo tanto, el $[H_3O^+]$ que se genera en la primera etapa es mucho mayor que el que se produce en la segunda y tercera etapas. Como se verá en breve, salvo en soluciones muy diluidas del H_3PO_4, puede considerarse que la primera etapa de ionización aporta toda la concentración de H_3O^+.

▶ El ácido cítrico es un ejemplo de un ácido triprótico. Las frutas cítricas contienen ácido cítrico y ácido ascórbico (vitamina C). La estructura del ácido cítrico es:

COOH
H₂C
HO—C—COOH
H₂C
COOH

δ⁻
0
δ⁺

Ejemplo 18.17 Solución de un ácido poliprótico débil

Calcule la concentración de todas las especies presentes en H_3PO_4 0.100 M.

Estrategia

Como el H_3PO_4 tiene tres hidrógenos ácidos por unidad formular, su ionización se muestra en tres etapas. De cada etapa se escribe la ecuación de ionización apropiada, junto con la expresión y valor de K_a. A continuación se representan las concentraciones al equilibrio de la *primera* etapa de ionización y se sustituyen en la expresión de K_{a1}. Se repite, *en orden*, el procedimiento para la segunda y tercera etapas.

Respuesta

Primero se calculan las concentraciones de todas las especies que se forman en la primera etapa de ionización. Sea x = mol/L de H_3PO_4 que se ioniza, entonces $x = [H_3O^+]_{1a} = [H_2PO_4^-]$.

$$\begin{array}{cccc} H_3PO_4 + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + \; H_2PO_4^- \\ (0.10 - x)M & & x\,M & x\,M \end{array}$$

▶ $x = -3.1 \times 10^{-2}$ es la raíz extraña que se obtiene de la fórmula cuadrática.

Sustituyendo en la expresión de K_{a1}, se obtiene

$$K_{a1} = \frac{[H_3O^+]_{1.a}[H_2PO_4^-]}{[H_3PO_4]} = 7.5 \times 10^{-3} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)}$$

Esta ecuación debe resolverse con la fórmula cuadrática, pues K_{a1} es demasiado grande para ignorar x respecto de 0.10 M. En la solución se obtiene la raíz *positiva* $x = 2.4 \times 10^{-2}$; por lo tanto, en la primera etapa de ionización del H_3PO_4,

$$x\,M = [H_3O^+]_{1.a} = [H_2PO_4^-] = 2.4 \times 10^{-2}\,M$$
$$(0.10 - x)\,M = [H_3PO_4] = 7.6 \times 10^{-2}\,M$$

En la segunda etapa, se usan $[H_3O^+]$ y $[H_2PO_4^-]$ de la primera etapa. Sea y = mol/L de $H_2PO_4^{2-}$ que se ioniza, entonces $y = [H_3O^+]_{2.a} = [HPO_4^{2-}]$.

$$\underset{(2.4 \times 10^{-2} - y)\,M}{H_2PO_4^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{(2.4 \times 10^{-2} + y)\,M}{H_3O^+} + \underset{y\,M}{HPO_4^{2-}}$$

de la 1a etapa de la 2a etapa

La sustitución en la expresión de K_{a2} lleva a

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+]_{1.a\ y\ 2.a}[HPO_4^{2-}]}{[H_2PO_4^-]} = 6.2 \times 10^{-8} = \frac{(2.4 \times 10^{-2} + y)(y)}{(2.4 \times 10^{-2} - y)}$$

Un examen de esta ecuación sugiere que $y \ll 2.4 \times 10^{-2}$, de modo que

$$\frac{(2.4 \times 10^{-2})(y)}{2.4 \times 10^{-2}} = 6.2 \times 10^{-8} \qquad y = 6.2 \times 10^{-8}\,M = [HPO_4^{2-}] = [H_3O^+]_{2.a}$$

Se advierte que $[HPO_4^{2-}] = K_{a2}$ y que $[H_3O^+]_{2.a} \ll [H_3O^+]_{1a}$. En general, en soluciones de concentración razonable de ácidos polipróticos débiles en las cuales $K_{a1} \gg K_{a2}$ y que no contienen otros electrolitos, *la concentración del anión que se produce en la segunda etapa de ionización siempre es igual a* K_{a2}.
En la tercera etapa, se utilizan $[H_3O^+]$ de la *primera* etapa y $[HPO_4^{2-}]$ de la *segunda* etapa. Sea z = mol/L de HPO_4^{2-} que se ioniza, entonces $z = [H_3O^+]_{3.a} = [PO_4^{3-}]$.

$$\underset{(6.2 \times 10^{-8} - z)\,M}{HPO_4^{2-}} + H_2O \rightleftharpoons \underset{(2.4 \times 10^{-2} + z)\,M}{H_3O^+} + \underset{z\,M}{PO_4^{3-}}$$

de la 2a etapa de la 3a etapa de la 1a etapa de la 3a etapa

$$K_{a3} = \frac{[H_3O^+][PO_4^{3-}]}{[HPO_4^{2-}]} = 3.6 \times 10^{-13} = \frac{(2.4 \times 10^{-2} + z)(z)}{(6.2 \times 10^{-8} - z)}$$

Se hace la simplificación acostumbrada y se encuentra que

▶ $[H_3O^+]_{2a.} = y = 6.2 \times 10^{-8}$ se descarta en la segunda etapa y también aquí.

$$z\,M = 9.3 \times 10^{-19}\,M = [PO4^{3-}] = [H_3O^+]_{3.a}$$

Puede hacerse un resumen del $[H_3O^+]$ que se obtuvo en las tres etapas.

$$[H_3O^+]_{1a.} = 2.4 \times 10^{-2}\,M = 0.024\,M$$
$$[H_3O^+]_{2a.} = 6.2 \times 10^{-8}\,M = 0.000000062\,M$$
$$[H_3O^+]_{3a.} = 9.3 \times 10^{-19}\,M = 0.00000000000000000093\,M$$
$$[H_3O^+]_{total} = 2.4 \times 10^{-2}\,M = 0.024\,M$$

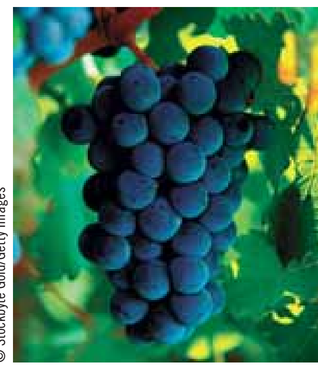
Se advierte que el H_3O^+ que aportan la segunda y tercera etapas de ionización es insignificante comparado con el de la primera etapa.

Ahora debe resolver el ejercicio 58.

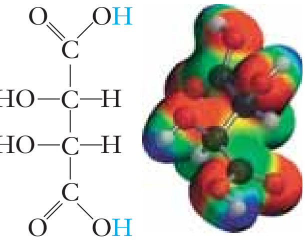
Se calculó la concentración de las especies que se forman en la ionización de H_3PO_4 0.10 M. Esta concentración se compara en la tabla 18.7. Se incluye también la concentración de $[OH^-]$ en el H_3PO_4 0.10 M. Se calculó a partir del $[H_3O+]$ conocido mediante el producto iónico del agua: $[H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$.

Tabla 18.7 Concentración de las especies del H_3PO_4 0.100 *M* (ejemplo 18.17)

Especies	Concentración (mol/L)
H_3PO_4	$7.6 \times 10^{-2} = 0.076$
H_3O^+	$2.4 \times 10^{-2} = 0.024$
H_2PO_4	$2.4 \times 10^{-2} = 0.024$
HPO_4^{2-}	$6.2 \times 10^{-8} = 0.000000062$
OH^-	$4.2 \times 10^{-13} = 0.00000000000042$
PO_4^{3-}	$9.3 \times 10^{-19} = 0.00000000000000000093$



© Stockbyte Gold/Getty Images



El ácido tartárico es un ejemplo de un ácido poliprótico. Tiene dos protones ácidos. El ácido tartárico y sus sales se encuentran en las uvas.

El H_3PO_4 no ionizado está presente en mayor concentración que cualquier otra especie en la solución de H_3PO_4 0.10 *M*. Las otras dos únicas especies que están presentes en concentración significativa son H_3O^+ y $H_2PO_4^-$. Se pueden establecer situaciones semejantes para otros ácidos polipróticos débiles cuyo valor de *K* es muy pequeño.

El ácido fosfórico es un ácido poliprótico *débil* típico. A continuación se describirán soluciones de ácido sulfúrico, un ácido poliprótico *muy fuerte*.

Ejemplo 18.18 Soluciones de un ácido poliprótico fuerte

Calcule la concentración de todas las especies presentes en H_2SO_4 0.10 *M*. $K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$.

Estrategia

Debido a que la primera etapa de ionización del H_2SO_4 es completa, las concentraciones de la primera etapa se leen de la ecuación balanceada. La segunda etapa de ionización no es completa y, por lo tanto, se escribe la ecuación de ionización, la expresión de K_{a2} y la representación algebraica de las concentraciones al equilibrio. A continuación se sustituyen en K_{a2} del H_2SO_4.

Respuesta

Como se indicó, la primera etapa de ionización del H_2SO_4 es completa.

$$\begin{array}{lcl} H_2SO_4 + H_2O & \xrightarrow{100\%} & H_3O^+ + HSO_4^- \\ 0.10\,M & \Rightarrow & 0.10\,M \quad 0.10\,M \end{array}$$

Sin embargo, la segunda etapa de ionización no es completa.

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + SO_4^{2-} \qquad \text{y} \qquad K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2}$$

Sea $x = [HSO_4^-]$ que se ioniza. La $[H_3O^+]$ es la suma de las concentraciones de la primera y segunda etapas. En consecuencia, las concentraciones al equilibrio se representan como

$$\begin{array}{cccc} HSO_4^- & + H_2O \rightleftharpoons & H_3O^+ & + SO_4^{2-} \\ (0.10 - x)\,M & & (0.10 + x)\,M & x\,M \end{array}$$

de la 1a etapa — de la 2a etapa

Sustituyendo en la expresión de la constante de ionización de K_{a2}, se obtiene

$$K_{a2} = \frac{[H_3O^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} = 1.2 \times 10^{-2} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.10 - x}$$

A pH de H_3PO_4 0.10 *M*

B pH de H_2SO_4 0.10 *M*

Comparación de pH de soluciones equimolares de dos ácidos polipróticos.

Resulta evidente que x no puede descartarse porque K_{a2} es demasiado grande. Esta ecuación debe resolverse con la fórmula cuadrática, la cual da $x = 0.010$ y $x = -0.12$ (extraña); por lo tanto, $[H_3O^+]_{2a} = [SO_4^{2-}] = 0.010\ M$. Las concentraciones de las especies en H_2SO_4 0.10 *M* son

$$[H_2SO_4] \approx 0\ M \quad ; \quad [HSO_4^-] = (0.10 - x)\ M = 0.09\ M \quad ; \quad [SO_4^{2-}] = 0.010\ M$$

$$[H_3O^+] = (0.10 + x)\ M = 0.11\ M$$

$$[OH^-] = \frac{K_w}{[H_3O^+]} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{0.11} = 9.1 \times 10^{-14}\ M$$

En la solución de H_2SO_4 0.10 *M*, el grado de ionización en la segunda etapa es del 10%.

Ahora debe resolver el ejercicio 60.

En la tabla 18.8 se hace una comparación de soluciones 0.10 *M* de estos dos ácidos polipróticos; su acidez es muy diferente.

Tabla 18.8 Comparación de soluciones 0.10 *M* de dos ácidos polipróticos (ejemplos 18.17, 18.18)

	H_3PO_4 0.10 *M*	H_2SO_4 0.10 *M*
K_{a1}	7.5×10^{-3}	muy grande
K_{a2}	6.2×10^{-8}	$= 1.2 \times 10^{-2}$
K_{a3}	3.6×10^{-13}	= —
$[H_3O^+]$	$2.4 \times 10^{-2}\ M$	$= 0.11\ M$
pH	1.62	= 0.96
[moléculas no ionizadas]	$7.6 \times 10^{-2}\ M$	$\approx 0\ M$

18.6 Solvólisis

La **solvólisis** es la reacción de una sustancia con el solvente en que está disuelta. Las reacciones de solvólisis que se considerarán en este capítulo tienen lugar en solución acuosa, por lo que se les da el nombre de reacciones de *hidrólisis*. La **hidrólisis** es la reacción de una sustancia con el agua; algunas de las reacciones de hidrólisis comprenden la reacción con los iones H_3O^+ u OH^-. Un tipo común de hidrólisis es la reacción del anión de un *ácido débil* (la base conjugada) con el agua para dar *moléculas de ácido no ionizadas* y iones OH^-. Esto rompe el balance H_3O^+/OH^- del agua y produce soluciones básicas. Esta reacción suele representarse como

$$\underset{\text{anión del ácido débil}}{A^-} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido débil}}{HA} + (OH^- \text{ en exceso, solución básica})$$

Recuerde que en

soluciones básicas $[H_3O^+] < [OH^-]$ o $[OH^-] > 1.0 \times 10^{-7}\ M$

soluciones neutras $[H_3O^+] = [OH^-] = 1.0 \times 10^{-7}\ M$

soluciones ácidas $[H_3O^+] > [OH^-]$ o $[H_3O^+] > 1.0 \times 10^{-7}\ M$

▶ Ejemplos de pares ácido-base conjugados.

Ácido	Base conjugada
fuerte (HCl) ⟶	muy débil (Cl^-)
débil (HCN) ⟶	más fuerte, pero aún débil (CN^-)

Base	Ácido conjugada
fuerte (OH^-) ⟶	muy débil H_2O
débil (NH_3) ⟶	más fuerte, pero aún débil (NH_4^+)

En la terminología de Brønsted-Lowry, los aniones de los ácidos fuertes son bases en extremo débiles, en tanto que los aniones de los ácidos débiles son bases más fuertes (sección 10.4). Para que el lector refresque su memoria, se considerarán los siguientes ejemplos.

El ácido nítrico, un ácido fuerte común, está, en esencia, ionizado por completo en solución acuosa diluida. Las soluciones acuosas *diluidas* de HNO_3 tienen concentraciones iguales de iones H_3O^+ y NO^-. En solución acuosa diluida, los iones nitrato casi no muestran tendencia a reaccionar con los iones H_3O^+ para formar HNO_3 no ionizado; por lo tanto, NO_3^- es una base muy débil.

$$HNO_3 + H_2O \xrightarrow{100\%} H_3O^+ + NO_3^-$$

Por otra parte, el ácido acético (un ácido débil) está muy poco ionizado en solución acuosa diluida. Los iones acetato muestran una gran tendencia a reaccionar con H_3O^+ para formar moléculas de CH_3COOH.

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + CH_3COO^-$$

En consecuencia, el ion CH_3COO^- es una base más fuerte que el ion NO_3^-; sin embargo, sigue siendo débil.

En solución diluida acuosa, los ácidos y bases fuertes están por completo ionizadas o disociadas. En las siguientes secciones se considerarán soluciones acuosas diluidas de sales. Con base en la clasificación de ácidos y bases que se hace en este libro, pueden identificarse cuatro tipos distintos de sales.

1. Sales de bases fuertes y ácidos fuertes
2. Sales de bases fuertes y ácidos débiles
3. Sales de bases débiles y ácidos fuertes
4. Sales de bases débiles y ácidos débiles

18.7 Sales de bases fuertes y ácidos fuertes

Estas sales también pueden describirse como compuestos que contienen el catión de una base fuerte y el anión de un ácido fuerte. Las sales que resultan de bases fuertes y ácidos fuertes producen soluciones *neutras* porque ni el catión ni el anión reaccionan de manera apreciable con el H_2O. Considere una solución acuosa de NaCl, la cual es una sal de la base fuerte NaOH y el ácido fuerte HCl. Aun en estado sólido, el cloruro de sodio es iónico, se disocia en agua en forma de iones hidratados (Na^+(ac) y Cl^-(ac)) y el agua se ioniza poco para producir concentraciones iguales de iones H_3O^+ y OH^-.

Sal de base fuerte/ácido fuerte → Solución acuosa neutra

La sal de un ácido fuerte y una base fuerte suele recibir el nombre de ***sal neutra***.

$$NaCl\ (\text{sólido}) \xrightarrow[100\%]{H_2O} Na^+ + Cl^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

Se advierte que las soluciones acuosas de NaCl contienen cuatro iones, Na^+, Cl^-, H_3O^+ y OH^-. El catión de la sal, Na^+, es un ácido tan débil que no reacciona de modo apreciable con el agua. El anión de la sal, Cl^-, es una base tan débil que no reacciona de modo apreciable con el agua. Por lo tanto, las soluciones de sales de ácidos fuertes y bases fuertes son *neutras*, debido a que ningún ion de esta sal reacciona para romper el balance H_3O^+/OH^- del agua.

18.8 Sales de bases fuertes y ácidos débiles

Cuando las sales que se forman en la reacción de bases fuertes con ácidos débiles se disuelven en agua, las soluciones resultantes siempre son básicas. Esto se debe a que los aniones de los ácidos débiles reaccionan con el agua para dar iones hidróxido. Considere una solución de acetato de sodio, $NaCH_3COO$, que es la sal de la base fuerte NaOH y el ácido débil CH_3COOH.

Esta sal es soluble y se disocia por completo en agua.

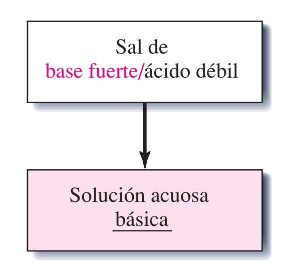
$$NaCH_3COO(\text{sólido}) \xrightarrow[100\%]{H_2O} Na^+ + CH_3COO^-$$

$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$

Equilibrio desplazado →

(da como resultado un exceso de OH^-)

$$CH_3COO^- + H_3O^+ \rightleftharpoons CH_3COOH + H_2O$$



Aunque la sal de una base fuerte y un ácido débil no se incluye estrictamente en la definición de sal básica (sección 10.9), muchos químicos se refieren a dicha sal como ***sal débilmente básica***.

El ion acetato es la base conjugada de un ácido *débil*, CH_3COOH. Por lo tanto, se combina en cierto grado con H_3O^+ para dar CH_3COOH. Conforme el H_3O^+ se elimina de la solución, causa que se ionice más H_2O, y se genera un exceso de OH^-. Así, la solución se vuelve básica.

▶ Esta reacción se asemeja a la de una base molecular débil

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

(se produce exceso de OH^-; la solución se torna básica)

ANALICE

Al igual que se escribió una expresión de K_b para describir el grado de ionización del NH_3, puede hacerse lo mismo para el ion acetato. La reacción del NH_3 con el H_2O se denomina como una *ionización* debido a que una base neutra reacciona con el agua para producir iones NH_4^+ y OH^-. Esta también es una reacción de *hidrólisis*.

▶ La constante de hidrólisis básica, valores K_b, de los aniones de ácidos débiles puede determinarse por medios experimentales. Los valores que se obtienen de los experimentos concuerdan con los valores calculados. Advierta que esta K_b se refiere a la reacción en la cual el anión de un ácido débil actúa como base.

▶ Para los pares ácido-base conjugados:

K_a pequeña, pK_a grande	K_b grande, pK_b pequeña
↓ Ácido conjugado más fuerte	↑ Base conjugada más fuerte
K_a grande, pK_a pequeña	K_b pequeña, pK_b grande

El resultado neto de las ecuaciones precedentes puede escribirse en una sola ecuación. Esta ecuación describe la *hidrólisis de los iones acetato*.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

La constante de equilibrio de esta reacción recibe el nombre de *constante de hidrólisis* (básica), o K_b del CH_3COO^-.

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \qquad (K_b \text{ para } CH_3COO^-)$$

Esta constante de equilibrio puede evaluarse a partir de otras expresiones conocidas. La expresión precedente se multiplica por $[H_3O^+]/[H_3O^+]$, con lo cual se obtiene

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} \times \frac{[H_3O^+]}{[H_3O^+]} = \frac{[CH_3COOH]}{[H_3O^+][CH_3COO^-]} \times \frac{[H_3O^+][OH^-]}{1}$$

Se advierte que

$$K_b = \frac{1}{K_{a(CH_3COOH)}} \times \frac{K_w}{1} = \frac{K_w}{K_{a(CH_3COOH)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}}$$

con lo cual se llega a

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

De este modo se calcula K_b, la constante de hidrólisis del ion acetato, CH_3COO^-, mediante el uso del valor de K_a del ácido a partir el cual se formó el anión.

Puede efectuarse el mismo tipo de cálculo para el anión de cualquier ácido monoprótico débil y se encuentra que $K_b = K_w/K_a$, donde K_a es la constante de ionización del ácido monoprótico débil del cual proviene el anión.

Esta ecuación puede reordenarse a

> $K_w = K_aK_b$ (válida para *todo par ácido-base conjugado* en solución acuosa)
>
> Si se conoce ya sea K_a o K_b, la otra puede calcularse.

Ejemplo 18.19 K_b del anión de ácido débil

a) Escriba la ecuación de la reacción de la base CN^- con agua. *b*) El valor de la constante de ionización del ácido cianhídrico, HCN, es de 4.0×10^{-10}. ¿Cuál es el valor de K_b del ion cianuro, CN^-?

Estrategia

a) La base CN^- acepta H^+ del H_2O para formar el ácido débil HCN y iones OH^-. *b*) Se sabe que $K_w = K_aK_b$; por lo tanto, se despeja K_b y se sustituye en la ecuación.

Respuesta

a) $CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^-$

b) Se tiene el valor de $K_a = 4.0 \times 10^{-10}$ del HCN, y se sabe que $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$.

$$K_{b(CN^-)} = \frac{K_w}{K_a} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{4.0 \times 10^{-10}} = \boxed{2.5 \times 10^{-5}}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 74 y 76.

Ejemplo 18.20 Cálculos de hidrólisis

Calcule $[OH^-]$, pH y el porcentaje de hidrólisis de soluciones 0.10 *M* de *a*) acetato de sodio, $NaCH_3COO$, y *b*) cianuro de sodio, NaCN.

Estrategia

Se recuerda que las sales de sodio son solubles y que todas las sales iónicas solubles se disocian por completo en agua. Se identifica que $NaCH_3COO$ y NaCN son sales de base fuerte (la cual proporciona el catión) y ácido débil (el cual proporciona el anión). Los aniones de estas sales se hidrolizan para dar solución básica. En el texto precedente se determinó que K_b del $CH_3COO^- = 5.6 \times 10^{-10}$, y en el ejemplo 18.19 se determinó que K_b del $CN^- = 2.5 \times 10^{-5}$. Como ya se ha hecho, primero se escribe la ecuación química apropiada y la expresión de la constante de equilibrio. A continuación se efectúa el resumen de reacción, se sustituyen las representaciones algebraicas de las concentraciones al equilibrio en la expresión de la constante de equilibrio y se despeja(n) la(s) concentración(es) que se busca(n).

Si no se conoce el valor de K_b, puede utilizarse $K_{a(CH_3COOH)}$ para determinar $K_{b(CH_3COO^-)}$ o $K_{a(HCN)}$ para calcular $K_{b(CN^-)}$.

Respuesta

a) La ecuación global de la reacción de CH_3COO- con H_2O y su expresión de la constante de equilibrio son

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Sea x = mol/L de CH_3COO^- que se hidroliza. Entonces $x = [CH_3COOH] = [OH^-]$.

	CH_3COO^-	+ H_2O ⇌	CH_3COOH	+ OH^-
inicial	0.10 *M*		0 *M*	≈ 0 *M*
cambio por reacción	−*x M*		+ *x M*	+ *x M*
en el equilibrio	(0.10 − *x*) *M*		*x M*	*x M*

Como el valor de K_b (5.6×10^{-10}) es muy pequeño, se sabe que la reacción no va muy lejos. Puede suponerse que $x \ll 0.10$, de modo que $(0.10 - x) \approx 0.10$; esto permite simplificar la ecuación a

$$5.6 \times 10^{-10} = \frac{(x)(x)}{0.10} \quad \text{de donde} \quad x = 7.5 \times 10^{-6}$$

$$x = 7.5 \times 10^{-6}\,M = [OH^-]; \text{ de manera que pOH} = 5.12 \quad \text{y} \quad \text{pH} = 8.88$$

▶ pH = 14 − pOH

La solución de $NaCH_3COO$ 0.10 *M* es notoriamente básica.

$$\%\text{ de hidrólisis} = \frac{[CH_3COO^-]_{hidrolizado}}{[CH_3COO^-]_{inicial}} \times 100\% = \frac{7.5 \times 10^{-6}\,M}{0.10\,M} \times 100\%$$

$$= 0.0075\%\text{ de hidrólisis}$$

b) Se efectúa el mismo tipo de cálculo para el NaCN 0.10 *M*. Sea y = mol/L de $CN-$ que se hidroliza. Entonces $y = [HCN] = [OH^-]$.

	CN^-	+ H_2O ⇌	HCN	+ OH^-
inicial	0.10 *M*		0 *M*	≈ 0 *M*
cambio por rxn	−*y M*		+ *y M*	+ *y M*
en el equilibrio	(0.10 − *y*) *M*		*y M*	*y M*

$$K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 2.5 \times 10^{-5}$$

A El pH de $NaCH_3COO$ 0.10 *M* es 8.88.

B El pH de NaCN 0.10 *M* es 11.20.

Para mejorar la calidad de estas fotografías, se suspendió un sólido inerte en los líquidos.

La sustitución en esta expresión y denotar que $(0.10 - y) \approx 0.10$ da

$$\frac{(y)(y)}{(0.10)} = 2.5 \times 10^{-5} \quad \text{de donde} \quad y = 1.6 \times 10^{-3}\,M$$

$$y = [OH^-] = 1.6 \times 10^{-3}M \qquad pOH = 2.80 \qquad y \qquad pH = 11.20$$

La solución de NaCN 0.10 *M* es aún más básica (aproximadamente 210 veces) que la solución de $NaCH_3COO$ 0.10 *M* de la parte *a*).

$$\%\ \text{de hidrólisis} = \frac{[CN^-]_{\text{hidrolizado}}}{[CN^-]_{\text{inicial}}} \times 100\% = \frac{1.6 \times 10^{-3}\,M}{0.10\,M} \times 100\%$$

$$= 1.6\%\ \text{de hidrólisis}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 79 y 80.

La solución de NaCN 0.10 *M* es mucho más básica que la solución de $NaCH_3COO$ 0.10 *M* debido a que CN^- es una base mucho más fuerte que CH_3COO^-. Esto era de esperarse, ya que el HCN es un ácido mucho más débil que el CH_3COOH, de modo que K_b de CN^- es más grande que K_b del CH_3COO^-.

El porcentaje de hidrólisis del CN^- 0.10 *M* (1.6%) es aproximadamente 210 veces mayor que el porcentaje de hidrólisis del CH_3COO^- 0.10 *M* (0.0075%). En la tabla 18.9 se hace una comparación de soluciones 0.10 *M* de CH_3COO^-, CN^- y NH_3 (la muy conocida base débil molecular). Se puede ver que el CH_3COO^- es una base mucho más débil que el NH_3, en tanto que el CN^- es una base un poco más fuerte que el NH_3.

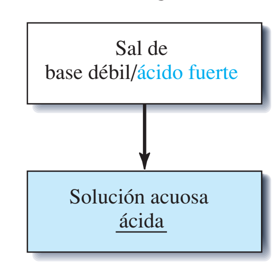
Tabla 18.9 Comparación de soluciones 0.10 M de $NaCH_3COO$, NaCN y NH_3

	$NaCH_3COO$ 0.10 *M*	NaCN 0.10 *M*	NH_3 ac 0.10 *M*
K_a del ácido precursor	1.8×10^{-5}	4.0×10^{-10}	
K_b del anión	5.6×10^{-10}	2.5×10^{-5}	$K_b\ NH_3 = 1.8 \times 10^{-5}$
$[OH^-]$	$7.5 \times 10^{-6}\,M$	$1.6 \times 10^{-3}\,M$	$1.3 \times 10^{-3}\,M$
% de hidrólisis	0.0075%	1.6%	1.3% ionizado
pH	8.88	11.20	11.11

18.9 Sales de bases débiles y ácidos fuertes

El segundo tipo común de reacción de hidrólisis comprende la reacción del catión de una base débil con el agua para formar moléculas no ionizadas de la base débil y iones H_3O^+. Éste rebasa el balance H_3O^+/OH^- del agua, dando un exceso de H_3O^+, lo cual hace que las soluciones sean *ácidas*. Considere una solución de cloruro de amonio, NH_4Cl, la sal de NH_3 acuoso con HCl.

▶ El cloruro de amonio es una sal iónica soluble en agua.



$$NH_4Cl(\text{sólido}) \xrightarrow[100\%]{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$$
$$H_2O + H_2O \rightleftharpoons OH^- + H_3O^+$$
$$NH_4^+ + OH^- \rightleftharpoons NH_3 + H_2O$$

Equilibrio desplazado

(da como resultado un exceso de H_3O^+ y una solución ácida)

Los iones amonio del NH_4Cl reaccionan en cierto grado con iones OH^- para dar moléculas de NH_3 no ionizadas y de H_2O. En esta reacción se elimina OH^- del sistema, de modo que provoca que se ionice más H_2O para formar un exceso de H_3O^+. El resultado neto de las ecuaciones precedentes puede escribirse en una sola ecuación con su expresión de constante de equilibrio.

▶ Muchos químicos se refieren a la sal que se produce en la reacción de una base débil con un ácido fuerte como una *sal débilmente ácida*.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

La expresión $K_w = K_aK_b$ es válida para *cualquier* par ácido-base conjugado en solución acuosa. Esta expresión se emplea para el par NH_4^+/NH_3.

▶ Pueden escribirse ecuaciones similares de cationes provenientes de otras bases débiles como $CH_3NH_3^+$ y $(CH_3)_2NH_2^+$.

▶ Si se desea derivar $K_a = K_w/K_b$ en este caso, se debe multiplicar la expresión de K_a por $[OH^-]/[OH^-]$ y simplificar. Lo anterior es similar a la derivación que se explicó a detalle en la sección 18.8.

$$K_{a(NH_4^+)} = \frac{K_w}{K_{b(NH_3)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{1.8 \times 10^{-5}} = 5.6 \times 10^{-10} = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]}$$

El hecho de que K_a del ion amonio, NH_4^+, sea igual que K_b del ion acetato no es sorprendente. Recuerde que la constante de ionización del CH_3COOH y del NH_3 acuoso son iguales (por coincidencia); por lo tanto, es de esperar que el CH_3COO^- se hidrolice en el mismo grado que el NH_4^+.

Ejemplo 18.21 pH de una sal soluble de un ácido fuerte y una base débil

Calcule el pH de una solución de nitrato de amonio, NH_4NO_3 0.20 M.

Estrategia

Reconocemos que el NH_4NO_3 es la sal de una base débil, NH_3, y un ácido fuerte, HNO_3, y que los cationes de estas sales se hidrolizan dando soluciones ácidas. A partir de los cálculos previos se sabe que K_a de $NH_4^+ = 5.6 \times 10^{-10}$. Se procede como se hizo en el ejemplo 18.20.

Respuesta

El catión de la base débil reacciona con el H_2O. Sea x = mol/L de NH_4^+ que se hidroliza. Entonces $x = [NH_3] = [H_3O^+]$.

	NH_4^+	$+ H_2O \rightleftharpoons$	NH_3	$+ H_3O^+$
inicial	0.20 M		0 M	$\approx$0 M
cambio por rxn	$-x$ M		$+x$ M	$+x$ M
en el equilibrio	$(0.20 - x)$ M		x M	x M

Sustituyendo en la expresión de K_a, se obtiene

$$K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = \frac{(x)(x)}{0.20-x} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Haciendo la simplificación usual se obtiene $x = 1.1 \times 10^{-5}$ M $= [H_3O^+]$ y pH = 4.96. La solución de NH_4NO_3 0.20 M es notoriamente ácida.

Ahora debe resolver el ejercicio 86.

▶ El nitrato de amonio se usa ampliamente como fertilizante debido a su alto contenido de nitrógeno. Contribuye a la acidificación del suelo.

© Beckman Instruments

El pH de una solución de NH_4NO_3 0.20 M es de 4.96.

18.10 Sales de bases débiles y ácidos débiles

Las sales de bases débiles y ácidos débiles son el cuarto tipo de sales. Casi todas son solubles. Las sales de bases débiles y ácidos débiles tienen cationes que dan soluciones ácidas y aniones que dan soluciones básicas. ¿Las soluciones de estas sales son neutras, básicas o ácidas? Pueden ser cualesquiera de las tres, dependiendo de la fuerza relativa del ácido molecular débil o base molecular débil de que provienen. Por lo tanto, las sales de este tipo pueden dividirse en tres clases que dependen de la fuerza relativa de las bases débiles y ácidos débiles precursores.

Neutralizar los ácidos con sales inofensivas

Desde el papel amarillento de los libros y periódicos viejos hasta las acedías y derrames ambientales, muchas personas se encuentran con cantidades indeseables o excesivas de ácido. La neutralización de los ácidos indeseables empleando hidróxidos básicos puede parecer una buena manera de combatirlos. No obstante, existen productos químicos más eficaces que pueden neutralizar ácidos sin los riesgos que presentan los hidróxidos. Estos productos químicos para neutralizar los ácidos son sales de ácidos débiles y bases fuertes. Con estas sales se pueden neutralizar ácidos debido a que sus soluciones hacen básicas a sus soluciones acuosas. Más importante aún: existe una ventaja significativa en el uso de sales relativamente inofensivas como el carbonato ácido de sodio (polvo para hornear) en lugar de bases fuertes como el hidróxido de sodio (lejía). Por ejemplo, si se emplea demasiado hidróxido de sodio para neutralizar un derrame de ácido sulfúrico de un acumulador de plomo, el exceso que queda puede ser una amenaza ambiental y humana casi igual al derrame de ácido sulfúrico. (La lejía es el ingrediente principal de productos comerciales para limpiar estufas, así como del producto Drano.) Sin embargo, no sería tan preocupante dejar un poco de polvo para hornear en el piso luego de haber neutralizado el ácido sulfúrico de la batería del automóvil.

El mismo principio se aplica a la indigestión ácida. En lugar de tomar lejía o alguna otra base fuerte para neutralizar el exceso de ácido estomacal, casi toda la gente toma antiácidos. Los antiácidos típicos contienen sales como carbonato de calcio, carbonato ácido de sodio (bicarbonato de sodio) y carbonato de magnesio, todas sales de ácidos débiles. Estas sales se hidrolizan para formar iones hidróxido, los cuales reducen el grado de acidez estomacal. Los médicos también prescriben éstas y otras sales semejantes para tratar úlceras pépticas, pero el uso repetido de antiácidos siempre debe ser por supervisión médica.

Las sales de ácidos débiles y bases fuertes pueden utilizarse con efectividad en grandes derrames de ácido en la misma forma en que se emplean contra el ácido sulfúrico de un acumulador de automóvil o un exceso de acidez estomacal. En un derrame grande de ácido, un carro tanque lleno de ácido nítrico fue perforado por otro carro tanque, con lo que se derramaron 83 000 litros de ácido nítrico concentrado en el suelo. Muchos de los residentes que vivían cerca del derrame fueron evacuados. No hubo muertes ni daños mayores y el daño ambiental tampoco fue de consideración. El personal del cuerpo de bomberos de la localidad neutralizó el ácido nítrico concentrado usando aviones aspersores que rociaron carbonato de sodio *relativamente* nocivo (sosa para lavar) sobre el área contaminada.

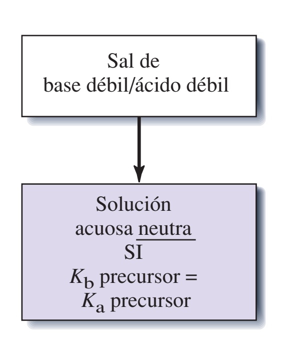
Las sales de ácidos débiles y bases fuertes también se han utilizado para combatir el proceso de envejecimiento del papel. Considere el serio problema que representa la descomposición del envejecimiento del papel ocasionado por ácidos que causa la pérdida de 70 000 libros cada año en la Biblioteca del Congreso de Estados Unidos. Muchos de los 20 millones de libros de esta biblioteca tienen una expectativa de vida de sólo 25 a 40 años. El papel envejece debido a la hidrólisis del sulfato de aluminio, el cual se ha utilizado en la fabricación de papel desde 1850 porque es un compuesto económico (no permite que la tinta se corra sobre el papel). El sulfato de aluminio es la sal de una base insoluble débil y un ácido fuerte; se hidroliza con el agua que contiene el papel (por lo común del 4 al 7% H_2O), lo cual genera un medio ácido. El ácido carcome las fibras de celulosa, lo cual causa el amarillamiento del papel y finalmente se desintegra. Para combatir este envejecimiento, en dicha biblioteca se hace el tratamiento individual de sus colecciones con soluciones de sales de ácidos débiles con bases fuertes a un costo elevado. Al mismo tiempo, los industriales del papel están combatiendo este proceso de envejecimiento mediante el incremento de la producción de papel alcalino, el cual contiene carbonato de calcio, la misma sal que es el componente de varias marcas de antiácidos. El carbonato de calcio hace que aumente el pH del papel hasta entre 7.5 y 8.5. Mediante técnicas de fabricación especiales se produce carbonato de calcio muy fino y de tamaño de partícula uniforme. Se espera que los papeles alcalinos duren hasta 300 años, en contraste con la vida promedio de 25 a 40 años del papel ácido común.

Las sales que se hidrolizan para dar soluciones básicas pueden calmar males estomacales, prevenir el amarillamiento del papel y neutralizar derrames grandes y menores de ácidos. El conocimiento del proceso de hidrólisis es muy útil y tiene muchas aplicaciones.

Ronald DeLorenzo

© Science Museum Library

Sales de bases débiles y ácidos débiles para los cuales K_b precursor = K_a precursor



El ejemplo común de una sal de este tipo es el acetato de amonio, NH_4CH_3COO, la sal de NH_3 acuoso y CH_3COOH. La constante de ionización tanto del NH_3 acuoso como del CH_3COOH es de 1.8×10^{-5}. Se sabe que los iones amonio reaccionan con el agua para dar H_3O^+.

$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \quad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

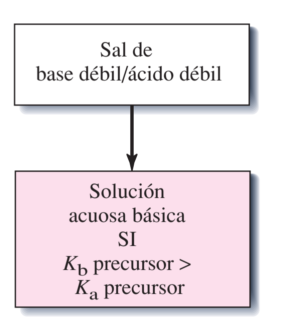
También debe recordarse que los iones acetato reaccionan con el agua para dar OH^-.

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

$$K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Como los valores de K son iguales, el NH_4^+ produce exactamente tantos iones H_3O^+ como el CH_3COO^- forma iones OH^-; por lo tanto, se predice que las soluciones de acetato de amonio son neutras, y lo son. Existen muy pocas sales que tienen cationes y aniones con valores iguales de K.

Sales de bases débiles y ácidos débiles para los cuales K_b precursor > K_a precursor



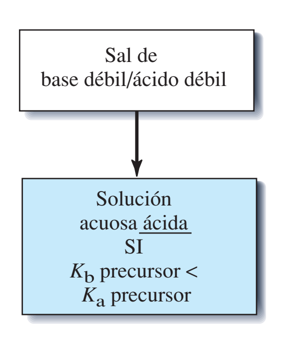
Las sales de ácidos débiles y bases débiles para los cuales K_b es mayor que K_a siempre son básicas debido a que el anión del ácido débil se hidroliza en mayor grado que el catión de la base más fuerte.

Considere el cianuro de amonio, NH_4CN. K_a del HCN (4.0×10^{-10}) es mucho menor que K_b del NH_3 (1.8×10^{-5}), de modo que K_b del CN^- (2.5×10^{-5}) es mucho mayor que K_a del NH_4^+ (5.6×10^{-10}). Esto indica que los iones CN^- se hidrolizan en grado mucho mayor que los iones NH_4^+ y, por lo tanto, las soluciones de cianuro de amonio son notoriamente básicas. Dicho de otro modo, el CN^- es mucho más fuerte como base que NH_4^+ como ácido.

$$\left.\begin{array}{l} NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \\ CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \end{array}\right\} \rightarrow 2H_2O$$

La segunda reacción tiene lugar en grado mucho mayor; ∴ la solución es básica.

Sales de bases débiles y ácidos débiles para los cuales K_b precursor < K_a precursor



Las sales de bases débiles y ácidos débiles para los cuales K_b es menor que K_a siempre son ácidas debido a que el catión de la base débil se hidroliza en mayor grado que el anión del ácido más fuerte. Considere el fluoruro de amonio, NH_4F, la sal de amoniaco acuoso y ácido fluorhídrico.

La K_b del amoniaco acuoso es 1.8×10^{-5} y la K_a del HF es 7.4×10^{-4}. Así, el valor de K_a del NH_4^+ (5.6×10^{-10}) es un poco mayor que el valor de K_b del F^- (1.4×10^{-11}), lo cual indica que los iones NH_4^+ se hidrolizan en grado un poco mayor que los iones F^-. En otras palabras, el NH_4^+ es un ácido un poco más fuerte como ácido que F^- como base. Las soluciones de fluoruro de amonio son ligeramente ácidas.

$$\left.\begin{array}{l} NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_3 + H_3O^+ \\ F^- + H_2O \rightleftharpoons HF + OH^- \end{array}\right\} \rightarrow 2H_2O$$

La primera reacción tiene lugar en mayor grado; ∴ la solución es ácida.

Ejemplo 18.22 Predicción de qué sales son ácidas y cuáles básicas

Clasifique los siguientes aditivos de suelos como sal ácida, sal neutra o sal básica.
a) $(NH_4)_2SO_4$, *b*) NH_4NO_3, *c*) Na_2CO_3.

Estrategia

Se advierte que estas sales son producto de reacciones ácido-base. Puede categorizarse cada ácido y base precursor como fuerte o débil. A continuación se predicen las propiedades de cada sal con base en la fuerza de su ácido o base precursores.

Respuesta

a) El $(NH_4)_2SO_4$ es la sal que se forma mediante la reacción de NH_3 (una base débil) y H_2SO_4 (un ácido fuerte). Debido a que el H_2SO_4 es más fuerte como ácido que el NH_3 como base, el $(NH_4)_2SO_4$ es una sal ácida.

b) El NH_4NO_3 es la sal que se forma en la reacción del NH_3 (una base débil) con HNO_3 (un ácido fuerte). Debido a que el HNO_3 es más fuerte como ácido que el NH_3 como base, el NH_4NO_3 es una sal ácida.

c) El Na_2CO_3 es la sal que se forma en la reacción del NaOH (una base fuerte) con H_2CO_3 (un ácido débil). Como el NaOH es más fuerte como base que el H_2CO_3 como ácido, el Na_2CO_3 es una sal básica.

Ahora debe resolver el ejercicio 102.

A Estructura de Lewis de iones aluminio hidratados, $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, y de iones hierro(II) hidratados, $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$.

B Modelo de barras y esferas de cualquiera de estos iones.

Figura 18.3 Algunos iones hidratados

18.11 Sales que contienen cationes pequeños con carga grande

Las soluciones de ciertas sales comunes de ácidos fuertes son ácidas. Por esta razón, muchos jardineros aplican sulfato de hierro(II), $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, o sulfato de aluminio, $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ a la tierra de las plantas "acidófilas", como las azaleas, camelias y malvas. Es probable que el lector haya probado el sabor "ácido" del alumbre, $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, una sustancia que suele agregarse a los encurtidos.

Cada una de estas sales posee un catión pequeño de carga grande y el anión de un ácido fuerte. Las soluciones de estas sales son ácidas debido a que estos cationes se hidrolizan para dar un exceso de iones hidronio. Considere el cloruro de aluminio, $AlCl_3$, como ejemplo típico. Cuando se agrega $AlCl_3$ anhidro sólido al agua, ésta se calienta bastante, ya que los iones Al^{3+} se hidratan en solución. En muchos casos, la interacción entre los iones con carga positiva y la porción negativa de las moléculas de agua polares es tan fuerte que las sales que cristalizan en solución acuosa contienen un número definido de moléculas de agua. Las sales que tienen iones Al^{3+}, Fe^{2+}, Fe^{3+} y Cr^{3+} suelen cristalizar en solución acuosa con seis moléculas de agua unidas (coordinadas) a cada ion metálico. Estas sales poseen los cationes hidratados $[Al(OH_2)_6]^{3+}$, $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$, $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$ y $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, respectivamente, en estado sólido. Estas especies también existen en solución acuosa. Cada una de estas especies es octaédrica, lo cual indica que el ion metálico (M^{n+}) se encuentra en el centro de un octaedro regular y los átomos de O de las seis moléculas de H_2O ocupan los vértices (figura 18.3). En los enlaces metal-oxígeno del catión hidratado, la densidad electrónica disminuye en torno del O terminal de cada molécula de H_2O a causa de la carga positiva del ion metálico. Esto debilita los enlaces H — O de las moléculas de agua coordinadas respecto de los enlaces H — O de las moléculas de H_2O no coordinadas. En consecuencia, las moléculas de agua coordinadas pueden ceder H^+ a las moléculas de H_2O de solvente para formar iones H_3O^+. Este proceso da lugar a soluciones ácidas (figura 18.4).

La ecuación de hidrólisis del Al^{3+} hidratado es:

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}][H_3O^+]}{[[Al(OH_2)_6]^{3+}]} = 1.2 \times 10^{-5}$$

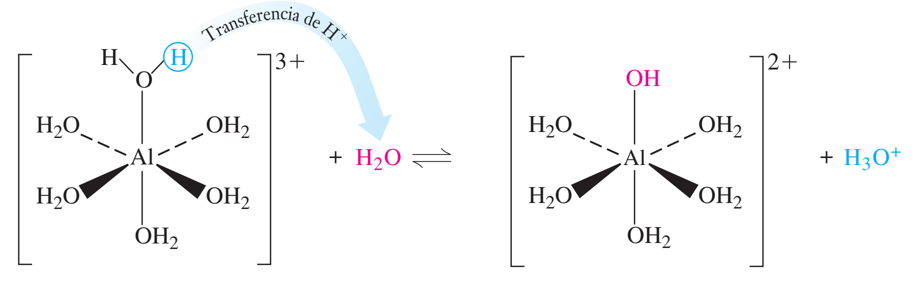


Figura 18.4 La hidrólisis de los iones aluminio hidratados produce H_3O^+ por transferencia de un protón de una molécula de H_2O coordinada a una no coordinada.

La remoción de un H^+ convierte a una molécula de agua coordinada en un ion hidróxido coordinado y hace que disminuya la carga de la especie hidratada.

La hidrólisis de cationes pequeños con carga grande puede ir más allá de la primera etapa. En muchos de los casos, las reacciones son muy complicadas. En éstas pueden intervenir dos o más cationes que reaccionan entre sí para formar polímeros muy grandes. En casi todos los iones hidratados comunes, es suficiente la primera constante de hidrólisis para los cálculos que se realizan en este libro.

© Charles D. Winters

Tanto el color azul como la acidez de una solución de $CuSO_4$ 0.10 *M* se deben al ion Cu^{2+} hidratado.

Ejemplo 18.23 Porcentaje de hidrólisis

Calcule el pH y el porcentaje de hidrólisis de una solución de $AlCl_3$ 0.10 *M* K_a= 1.2 × 10^{-5} para $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ (que suele abreviarse Al^{3+}).

Estrategia

Se identifica que el $AlCl_3$ produce un catión pequeño de carga grande e hidratado que se hidroliza para producir una solución ácida. Se representan las concentraciones al equilibrio y se procede como en los primeros ejemplos.

Respuesta

La ecuación de la reacción y su constante de hidrólisis pueden representarse como

$$[Al(OH_2)_6]^{3+} + H_2O \rightleftharpoons [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} + H_3O^+$$

$$K_a = \frac{[[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}][H_3O^+]}{[[Al(OH_2)_6]^{3+}]} = 1.2 \times 10^{-5}$$

Sea x = mol/L de $[Al(OH_2)_6]^{3+}$ que se hidroliza. Entonces $x = [Al(OH)(OH_2)_5]^{2+} = [H_3O]^+$.

	$[Al(OH_2)_6]^{3+}$ + H_2O ⇌	$[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ +	H_3O^+
inicial	0.10 *M*		
cambio por reacción	$-x$ *M*	$+x$ *M*	$+x$ *M*
en el equilibrio	$(0.10 - x)$ *M*	x *M*	x *M*

$$\frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} = 1.2 \times 10^{-5} \text{ de donde } x = 1.1 \times 10^{-3}$$

$[H_3O^+]$= 1.1 × 10^{-3} *M*, pH = 2.96 y la solución es bastante ácida.

$$\% \text{ hidrólisis} = \frac{[Al^{3+}]_{hidrolizado}}{[Al^{3+}]_{inicial}} \times 100\% = \frac{1.1 \times 10^{-3}\,M}{0.10\,M} \times 100\% = 1.1\% \text{ hidrolizado}$$

Como punto de referencia, el CH_3COOH está el 1.3% ionizado en una solución 0.10 *M* (consulte el ejemplo 18.11). En la solución de $AlCl_3$ 0.10 *M* la hidrólisis de sal es del 1.1%. La acidez de ambas soluciones es muy semejante.

Ahora debe resolver el ejercicio 92.

▶ Recuerde que x representa la concentración de Al^{3+} que se hidroliza.

▶ El pH de $AlCl_3$ 0.10 *M* es 2.96. El pH de CH_3COOH 0.10 *M* es 2.89.

Los cationes más pequeños con carga más grande son ácidos más fuertes que los cationes más grandes con menos carga (tabla 18.10). Esto se debe a que los cationes más pequeños con carga grande interactúan con más fuerza con las moléculas de agua coordinadas.

En los cationes isoelectrónicos del mismo periodo de la tabla periódica, el catión más pequeño de carga más grande es el ácido más fuerte. (Compare los valores de K_a de los iones hidratados Li^+ y Be^{2+} con los de Na^+, Mg^{2+} y Al^{3+}.) En cationes de carga igual del mismo grupo en la tabla periódica, el catión más pequeño se hidroliza en mayor grado. (Compare los valores de K_a de los iones hidratados Be^{2+} y Mg^{2+}.) Si se comparan cationes del mismo elemento en estados de oxidación diferentes, el catión más pequeño de carga más grande es el ácido más fuerte. (Compare los valores de K_a de los iones hidratados Fe^{2+} y Fe^{3+} y los de Co^{2+} y Co^{3+} hidratados.)

© Charles D. Winters

El Pepto-Bismol® contiene $BiO(HOC_4H_6COO)$, subsalicilato de bismuto, una sal *hidrolizada* de bismuto; estas sales "cubren" superficies polares como el vidrio y el recubrimiento del estómago.

Tabla 18.10 Radio iónico y constante de hidrólisis de algunos cationes

Catión	Radio iónico (Å)	Catión hidratado	K_a
Li^+	0.90	$[Li(OH_2)_4]^+$	1×10^{-14}
Be^{2+}	0.59	$[Be(OH_2)_4]^{2+}$	1.0×10^{-5}
Na^+	1.16	$[Na(OH_2)_6]^+$	10^{-14}
Mg^{2+}	0.85	$[Mg(OH_2)_6]^{2+}$	3.0×10^{-12}
Al^{3+}	0.68	$[Al(OH_2)_6]^{3+}$	1.2×10^{-5}
Fe^{2+}	0.76	$[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	3.0×10^{-10}
Fe^{3+}	0.64	$[Fe(OH_2)_6]^{3+}$	4.0×10^{-3}
Co^{2+}	0.74	$[Co(OH_2)_6]^{2+}$	5.0×10^{-10}
Co^{3+}	0.63	$[Co(OH_2)_6]^{3+}$	1.7×10^{-2}
Cu^{2+}	0.96	$[Cu(OH_2)_6]^{2+}$	1.0×10^{-8}
Zn^{2+}	0.74	$[Zn(OH_2)_6]^{2+}$	2.5×10^{-10}
Hg^{2+}	1.10	$[Hg(OH_2)_6]^{2+}$	8.3×10^{-7}
Bi^{3+}	0.74	$[Bi(OH_2)_6]^{3+}$	1.0×10^{-2}

TÉRMINOS CLAVE

Ácido monoprótico Ácido que sólo puede formar un ion hidronio por molécula; puede ser fuerte o débil.

Ácido poliprótico Ácido que puede formar dos o más iones hidronio por molécula.

Aminas Derivados del amoniaco en los que uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos orgánicos.

Constante de hidrólisis Constante de equilibrio de una reacción de hidrólisis.

Constante de ionización Constante de equilibrio de la ionización de un electrolito débil.

Electrolitos Compuestos que ionizan (o se disocian en sus iones componentes) cuando se disuelven en agua para formar soluciones acuosas que conducen la corriente eléctrica.

Electrolitos fuertes Compuestos que se ionizan (o se disocian en sus iones componentes) por completo, o casi por completo, cuando se disuelven en agua para formar soluciones acuosas que conducen la corriente eléctrica.

Hidrólisis Reacción de una sustancia con agua.

Indicador Compuesto orgánico que exhibe colores distintos en soluciones de acidez diferente.

No electrolitos Compuestos que no se ionizan (o se disocian en sus iones componentes) cuando se disuelven en agua para dar soluciones acuosas que no conducen la corriente eléctrica.

pH Logaritmo negativo de la concentración (mol/L) del ion H_3O^+ (o H^+); la escala que suele utilizarse va de 0 a 14.

pK_a Logaritmo negativo de K_a, la constante de ionización de un ácido débil.

pK_b Logaritmo negativo de K_b, la constante de ionización de una base débil.

pK_w Logaritmo negativo del producto iónico del agua.

pOH Logaritmo negativo de la concentración (mol/L) del ion OH^-; la escala que suele utilizarse va de 14 a 0.

Producto iónico del agua Constante de equilibrio de la ionización del agua.

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14} \text{ a } 25\text{ °C}$$

Solvólisis Reacción de una sustancia con el solvente en que está disuelta.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

Repaso sobre electrolitos fuertes

1. Escriba nombre y fórmula de *a*) siete ácidos fuertes, *b*) seis bases débiles, *c*) las bases fuertes comunes, *d*) diez sales iónicas solubles.

2. *a*) ¿En qué se parecen un ácido fuerte y un ácido débil? ¿En qué difieren? *b*) ¿En qué se asemejan una base fuerte y una base débil? ¿En qué difieren?

3. ¿Cuáles de los siguientes electrolitos son fuertes: un hidróxido del grupo 1A, un hidróxido del grupo 3A,

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

$Cu(OH)_2$, $Be(OH)_2$, H_3AsO_3, HI, HF, H_2SO_3, H_3PO_4, sales de un metal del grupo 1A?

4. Calcule la molaridad de las siguientes soluciones. *a*) 25.65 g de NaCl en 250 mL de solución, *b*) 75.5 g de H_2SO_4 en 1.00 L de solución, *c*) 0.126 g de fenol, C_6H_5OH, en 1.00 L de solución.

5. Los corchetes, [ ], son de uso común en varios enunciados matemáticos en química. ¿Qué significan los corchetes en química?

6. Calcule la concentración de los iones presentes en soluciones de los siguientes compuestos según la concentración que se indica: *a*) HBr 0.45 *M*, *b*) KOH 0.045 *M*, *c*) $CaCl_2$ 0.0112 *M*.

7. Calcule la concentración de los iones presentes en soluciones de los siguientes compuestos según la concentración que se indica: *a*) $Sr(OH)_2$ 0.0105 *M*, *b*) $HClO_3$ 0.0105 *M*, *c*) K_2SO_4 0.0105 *M*.

8. Calcule la concentración de los iones presentes de las siguientes soluciones: *a*) 1.25 g de KOH en 1.50 L de solución, *b*) 0.2505 g de $Ba(OH)_2$ en 250 mL de solución, *c*) 1.26 g de $Ca(NO_3)_2$ en 100 mL de solución.

9. Calcule la concentración de los iones presentes de las siguientes soluciones: *a*) 1.57 g de $Al_2(SO_4)_3$ en 425 mL de solución, *b*) 45.8 g de $CaCl_2{\cdot}6H_2O$ en 5.00 L de solución, *c*) 18.4 g de HBr en 675 mL de solución.

Autoionización del agua

10. *a*) Escriba una ecuación química que muestre la ionización del agua. *b*) Escriba la expresión de la constante de equilibrio de esta ecuación. *c*) ¿Qué símbolo especial se emplea en esta constante de equilibrio? *d*) ¿Cuál es la relación entre $[H^+]$ y $[OH^-]$ en agua pura? *e*) ¿Cómo puede utilizarse esta relación para definir los términos "ácido" y "básico"?

11. Utilice K_w para explicar la relación entre la concentración del ion hidronio y la concentración del ion hidróxido en solución acuosa.

12. *a*) ¿Por qué se ignora la concentración de OH^- que se produce en la ionización del agua en el cálculo de la concentración de OH^- de una solución de NaOH 0.060 *M*? *b*) Demuestre que la concentración de OH^- del H_2O puede ignorarse en la solución de NaOH 0.060 *M*.

13. Calcule la concentración de OH^- de las soluciones que se describen en los ejercicios 6*a*), 7*b*) y 9*c*), y compárela con la concentración de OH^- del agua pura.

14. Calcule la concentración de H_3O^+ de las soluciones que se describen en los ejercicios 6*b*), 7*a*) y 8*b*), y compárela con la concentración de H_3O^+ del agua pura.

15. Calcule la $[OH^-]$ en equilibrio con *a*) $[H_3O^+] = 6.3 \times 10^{-4}$ mol/L, *b*) $[H_3O^+] = 7.8 \times 10^{-9}$ mol/L.

16. Calcule la concentración del agua en moles/litro. Calcule el número de iones hidronio para cada 10 mil millones de moléculas de agua utilizando el cociente de las concentraciones de los iones hidronio en agua pura (1×10^{-7}) y la del agua misma.

Escalas de pH y pOH

17. Escriba la definición matemática de pH y pOH. ¿Cuál es la relación entre pH y pOH? ¿Cómo puede utilizarse el pH para definir los términos "ácido" y "básico"?

18. Encuentre el pH y pOH de las soluciones con el siguiente $[H^+]$. Clasifique a cada una como ácida o básica. *a*) 1.0 *M*; *b*) 1.7×10^{-4} *M*; *c*) 6.8×10^{-8} *M*; *d*) 9.3×10^{-7} *M*.

19. *a*) Se encontró que una muestra de leche tiene un pH de 6.50. ¿Cuál es la concentración de los iones H_3O^+ y de OH^- en esta muestra? *b*) Una muestra de suero de leche tiene un pH de 4.50. ¿Cuál muestra es más ácida? *c*)¿Por qué razón? *d*) La activación del polvo para hornear (como el que se utiliza para hornear los bizcochos) depende de un ambiente ácido. ¿Cuál sería más efectivo en este proceso, la leche o el suero de leche? ¿Por qué?

© Charles D. Winters

20. El pH normal de la sangre humana varía de 7.35 a 7.45. Calcule la concentración de iones H_3O^+ y OH^- en una muestra de sangre humana cuyo pH es de 7.45.

© Charles D. Winters

21. Calcule el pH de *a*) una solución de $HClO_4$ 1.5×10^{-4} *M*, un ácido fuerte a 25 °C y *b*) una solución de HCl 1.5×10^{-8} *M* a 25 °C.

22. Calcule el pH de las siguientes soluciones: *a*) HCl 2.0×10^{-1} *M*, *b*) HNO_3 0.050 *M*, *c*) 0.65 g·L^{-1} de $HClO_4$, *d*) NaOH 9.8×10^{-4} *M*.

23. Calcule el $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH en una solución de HCl 0.0548 *M*.

24. El pH de una solución de HNO_3 es de 3.52. ¿Cuál es la molaridad de la solución?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

25. Complete la siguiente tabla. ¿Existe una relación obvia entre pH y pOH? ¿Cuál es?

Solución	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
0.25 *M* HI	______	______	______	______
0.067 *M* RbOH	______	______	______	______
0.020 *M* $Ba(OH)_2$	______	______	______	______
0.00030 *M* $HClO_4$	______	______	______	______

26. Calcule los siguientes valores de cada solución.

Solución	$[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH	pOH
a) 0.085 M NaOH	______	______	______	______
b) 0.075 M HCl	______	______	______	______
c) 0.075 M $Ca(OH)_2$	______	______	______	______

27. ¿Qué relación existe entre la fuerza de la base y el valor de K_b? ¿Cuál es la relación entre la fuerza del ácido y el valor de pK_a?

28. Prediga qué ácido de cada par es el ácido más fuerte. Explique, en forma breve, cómo llegó a su respuesta. *a*) H_3PO_4 o H_3AsO_4, *b*) H_3AsO_3 o H_3AsO_4. (*Sugerencia*: revise el capítulo 10 y el apéndice F.)

29. Prediga qué ácido de cada par es el ácido más fuerte. Explique, en forma breve, cómo llegó a su respuesta. *a*) H_2O o H_2S, *b*) HOBr o HOCl. (*Sugerencia*: revise el capítulo 10 y el apéndice F.)

30. Escriba una ecuación química que represente la ionización de un ácido débil, HA. Escriba la constante de equilibrio de esta reacción. ¿Qué símbolo especial se emplea para esta constante de equilibrio?

31. ¿Qué relación existe entre la fuerza de un ácido y el valor numérico de K_a? ¿Cuál es la relación entre la fuerza de un ácido y el valor de pK_b?

32. Debido a que el valor de K_b de la trietilamina

$$(C_2H_5)_3N(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons (C_2H_5)_3NH^+ + OH^- \qquad K_b = 5.2 \times 10^{-4}$$

es mayor que para la trimetilamina

$$(CH_3)_3N(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons (CH_3)_3NH^+ + OH^- \qquad K_b = 7.4 \times 10^{-5}$$

una solución acuosa de trietilamina debe tener una concentración de iones OH^- mayor que la de una solución acuosa de trimetilamina de la misma concentración. Confirme este enunciado mediante el cálculo de la $[OH^-]$ de soluciones 0.018 *M* de ambas bases débiles.

33. ▲ La constante de equilibrio de la siguiente reacción es de 1.35×10^{-15}.

$$2D_2O \rightleftharpoons D_3O + OD^-$$

donde D es deuterio, ^2H. Calcule el pD del óxido de deuterio puro (agua pesada). ¿Cuál es la relación entre $[D_3O^+]$ y $[OD^-]$ en D_2O puro? ¿Es el D_2O ácido, neutro o básico?

34. *a*) ¿Cuál es el pH del agua pura a la temperatura del cuerpo humano de 37 °C? Consulte la tabla 18.2. ¿Es éste ácido, básico o neutro? ¿Por qué?

35. Llene los espacios en blanco de la tabla para las soluciones dadas.

Solución	Temp. (°C)	Concentración (mol/L) $[H_3O^+]$	$[OH^-]$	pH
a)	25	1.0×10^{-4}	______	______
b)	0	______	______	2.75
c)	60	______	______	7.00
d)	25	______	4.5×10^{-8}	______

36. Escriba una ecuación química que represente el equilibrio entre el agua y una base débil, B. Escriba la expresión de la constante de equilibrio de esta reacción. ¿Cuál es el símbolo especial que se emplea para esta constante de equilibrio?

37. Efectúe los cálculos apropiados para completar la siguiente tabla.

$[H_3O^+]$	pH	$[OH^-]$	pOH
a) ______	4.84	______	______
b) ______	10.61	______	______
c) ______	______	______	2.90
d) ______	______	______	9.47

38. Se sabe que una solución 0.0750 *M* de un ácido monoprótico está ionizada el 1.07%. ¿Cuál es el pH de la solución? Calcule el valor de K_a de este ácido.

39. Una solución acuosa 0.075 *M* de un ácido monoprótico débil está ionizada el 0.85%. Calcule el valor de la constante de ionización K_a de este ácido.

40. El pH de una solución 0.10 *M* de ácido cloroacético, $ClCH_2CO_2H$, es de 1.95. Calcule el valor de K_a del ácido.

41. El pH de una solución 0.35 *M* de ácido úrico es de 2.17. ¿Cuál es el valor de K_a del ácido úrico, un ácido monoprótico?

42. Calcule la concentración de todas las especies presentes en una solución de ácido benzoico 0.52 *M*. (Consulte el apéndice F.)

43. Encuentre la concentración de las diversas especies presentes en una solución de HOBr 0.45 *M*. ¿Cuál es el pH de la solución? (Consulte el apéndice F).

44. El ácido fluorhídrico puede usarse para marcar vidrio. Calcule el pH de una solución de HF 0.38 *M*.

45. ¿Hasta qué volumen se deben diluir 1.00×10^2 mL de cualquier ácido débil, HA, con una concentración de 0.20 *M* para obtener el doble del porcentaje de ionización?

46. Calcule el pH y el pOH de una solución de amoniaco casero que contiene 2.05 moles de NH_3 por litro de solución.

47. Calcule el porcentaje de ionización de una solución del NH_3 0.56 *M*.

48. ¿Cuál es el porcentaje de ionización de una solución de ácido fórmico, HCOOH, 0.0751 *M*?

49. ¿Cuál es el porcentaje de ionización de *a*) una solución de CH_3COOH 0.150 *M*, y *b*) una solución de CH_3COOH 0.0150 *M*?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

50. El valor de K_a de dos ácidos débiles es de 7.2×10^{-5} y de 4.2×10^{-10}, respectivamente. ¿Cuál es su valor de pK_a?

51. ¿Cuál es la concentración de OI^- en equilibrio con $[H_3O^+] = 0.045$ mol/L y $[HOI] = 0.527$ mol/L?

52. Una solución de piridina 0.00500 *M* está ionizada el 0.053%. ¿Cuál es el valor de pK_b de este compuesto monobásico?

53. El pOH de una solución de benzamida 0.068 *M* es de 2.91. ¿Cuál es el valor de pK_b de este compuesto monobásico?

54. Las concentraciones al equilibrio de las especies de una solución acuosa de metilamina, CH_3NH_2, 0.0100 *M* son $[CH_3NH_2] = 0.0080$ mol/L y $[CH_3NH_3^+] = [OH^-] = 2.0 \times 10^{-3}$ mol/L. Calcule K_b de esta base débil.

$$CH_3NH_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

55. ¿Cuál es la concentración de NH_3 en equilibrio con $[NH_4^+] = 0.010$ mol/L y $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ mol/L?

56. Calcule $[OH^-]$, el porcentaje de ionización y el pH de *a*) una solución acuosa de amoniaco 0.25 *M* y *b*) una solución de metilamina 0.25 *M*.

57. Calcule $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH, pOH y el porcentaje de ionización de amoniaco acuoso 0.20 *M*.

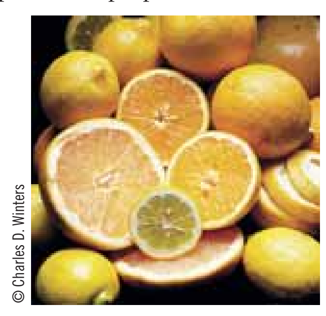
Ácidos polipróticos

58. Calcule la concentración de todas las especies de una solución de H_3AsO_4 0.100 *M*. Compare la concentración de las especies análogas de la solución de H_3PO_4 0.100 *M* (ejemplo 18.17 y tabla 18.7).

59. La estructura del ácido cítrico, el ácido de los limones y otros frutos cítricos, es

$$\begin{array}{c} CH_2COOH \\ | \\ HO-C-COOH \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

la cual puede abreviarse como $C_3H_5O(COOH)_3$ o H_3a. Se trata de un ácido triprótico; escriba las ecuaciones químicas de las tres etapas de ionización del ácido cítrico junto con las expresiones apropiadas de K_a.


© Charles D. Winters

60. Calcule la concentración de H_3O^+, OH^-, $HSeO_4^-$ y SeO_4^{2-} de una solución de ácido selénico, H_2SeO_4, 0.15 *M*.

61. Ciertos cálculos renales se componen de depósitos cristalinos de oxalato de calcio, una sal del ácido oxálico, $(COOH)_2$. Calcule la concentración de H_3O^+, OH^-, $COOCOOH^-$ y $(COO^-)_2$ en $(COOH)_2$ 0.12 *M*. Compare las concentraciones con las que se obtuvieron en el ejercicio 60. ¿Cómo explica la diferencia entre la concentración del $HSeO_4^-$ y del $COOCOOH^-$ y entre las de SeO_4^{2-} y $(COO^-)_2$?

62. Las manchas de herrumbre de superficies pintadas pueden quitarse con una solución de ácido oxálico, $(COOH)_2$. Calcule el pH de una solución de ácido oxálico 0.045 *M*.

63. Calcule el pH y el pOH de una bebida gaseosa carbonatada que es una solución de ácido carbónico 0.0035 *M*. Suponga que no hay más componentes ácidos o básicos.

© Charles D. Winters

Hidrólisis

64. Defina e ilustre con claridad y en forma concisa los siguientes términos: *a*) solvólisis, *b*) hidrólisis.

65. Cuando se disuelven, algunos aniones no experimentan una reacción significativa con las moléculas de agua. ¿Cuál es la fuerza relativa de la base de este anión comparada con la del agua? ¿Qué efecto tiene la solución de estos aniones sobre el pH de la solución?

67. ¿De qué manera conveniente pueden clasificarse las sales en cuatro tipos? De cada tipo, escriba el nombre y fórmula de una sal que pertenezca a esa categoría. Utilice ejemplos que no sean los que se ilustraron en este capítulo.

Sales de bases fuertes y ácidos fuertes

68. ▲ ¿Qué determina si una solución acuosa de una sal es ácida, básica o neutra?

69. ¿Por qué las sales de bases fuertes y ácidos fuertes producen soluciones neutras? Utilice el KNO_3 como ilustración; escriba el nombre y la fórmula de otras tres sales de ácidos fuertes y bases fuertes.

70. ¿Cuáles de las siguientes sales resultan de la reacción de una base fuerte con un ácido fuerte? *a*) Na_3PO_4; *b*) K_2CO_3; *c*) LiF; *d*) $BaSO_4$; *e*) $NaClO_3$

71. ¿Cuáles de las siguientes sales resultan de la reacción de una base fuerte con un ácido fuerte? *a*) $Ba_3(PO_4)_2$; *b*) $LiNO_3$; *c*) NaI; *d*) $CaCO_3$; *e*) $KClO_4$.

Sales de bases fuertes y ácidos débiles

72. ¿Por qué las sales de bases fuertes con ácidos débiles dan soluciones acuosas básicas? Utilice el hipoclorito de sodio,

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

NaOCl, para ilustrarlo. (Las soluciones de casi todos los blanqueadores comerciales contienen NaOCl al 6%.)

istockphoto.com/jfmdesign, http://istockphoto.com/jfmdesign.

73. Algunos aniones reaccionan con el agua para modificar el balance H_3O^+/OH^-. ¿Cuál es la fuerza relativa de la base de este anión en comparación con la del agua? ¿Qué efecto tiene la solución de estos aniones sobre el pH de la solución?
74. Calcule la constante de equilibrio de la reacción del ion azida, N_3^-, con el agua.
75. Escriba el nombre y la fórmula de tres sales de bases fuertes y ácidos débiles distintos a los que aparecen en la sección 18.8.
76. Calcule la constante de hidrólisis de los aniones de ácidos débiles siguientes: *a*) NO_2^-, *b*) OBr^-, *c*) $HCOO^-$. ¿Cuál es la relación entre K_a, la constante de ionización de un ácido débil, y K_b, la constante de hidrólisis del anión del ácido débil? (Consulte el apéndice F.)
77. Calcule la constante de equilibrio de la reacción de los iones hipoyodito (OI^-) con agua.
78. Calcule el pH de soluciones 1.5 *M* de las siguientes sales: *a*) $NaCH_3COO$, *b*) KOBr, *c*) LiCN.
79. Calcule el pH de soluciones 0.75 *M* de las siguientes sales: *a*) $NaNO_2$, *b*) NaOCl, *c*) NaHCOO.
80. *a*)¿Cuál es el pH de una solución de KOI 0.18 *M*? *b*) ¿Cuál es el pH de una solución de KF 0.18 *M*?

Sales de bases débiles y ácidos fuertes

81. ¿Por qué las sales de bases débiles con ácidos fuertes producen soluciones ácidas acuosas? Ilustre eso con el NH_4NO_3, un fertilizante común.
82. Escriba el nombre y la fórmula de cuatro sales de bases débiles y ácidos fuertes.
83. Utilice los valores de la tabla 18.6 y del apéndice G para calcular las constantes de hidrólisis de los siguientes cationes de las bases débiles, *a*) NH_4^+; *b*) $CH_3NH_3^+$, ion metilamonio; *c*) $C_6H_5NH_3^+$, ion anilinio.
84. Utilice los valores de la tabla 18.6 y del apéndice G para calcular las constantes de hidrólisis de los siguientes cationes de las bases débiles, *a*) $(CH_3)_2NH_2^+$, ion dimetilamonio; *b*) $C_5H_5NH^+$, ion piridinio; *c*) $(CH_3)_3NH^+$, ion trimetilamonio.
85. ¿Puede usted elaborar un enunciado general sobre la fuerza de la base precursora y el grado de hidrólisis de los cationes del ejercicio 83 mediante el uso de las constantes de hidrólisis que calculó en ese ejercicio?
86. Calcule el pH de soluciones 0.26 *M* de *a*) NH_4NO_3, *b*) $CH_3NH_3NO_3$, *c*) $C_6H_5NH_3NO_3$.

Sales de bases débiles y ácidos débiles

87. ¿Por qué algunas soluciones acuosas de sales de ácidos débiles y bases débiles son neutras, en tanto que otras son ácidas o bien básicas?
88. De cada inciso, escriba el nombre y la fórmula de tres sales de un ácido débil y una base débil que formen una solución acuosa *a*) neutra, *b*) ácida y *c*) básica.
89. Si tanto el catión como el anión de una sal reaccionan cuando se disuelven en agua, ¿qué determina que la solución sea ácida, neutra o básica? Clasifique la solución acuosa de las siguientes sales como ácida, básica o neutra: *a*) NH_4F(ac) y *b*) CH_3NH_3OI(ac).

Sales que contienen cationes pequeños de carga grande

90. Seleccione los cationes hidratados que reaccionan con el agua para producir soluciones ácidas. *a*) $[Be(H_2O)_4]^{2+}$; *b*) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$; *c*) $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$; *d*) $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. Escriba las ecuaciones químicas de las reacciones.
91. ¿Por qué algunas sales que contienen cationes relacionados con bases insolubles (hidróxidos metálicos) y aniones relacionados con ácidos fuertes producen soluciones acuosas ácidas? Utilice el $Fe(NO_3)_3$ para ilustrar este fenómeno.
92. Calcule el pH y el porcentaje de hidrólisis de las siguientes soluciones (tabla 18.10): *a*) nitrato de aluminio, $Al(NO_3)_3$ 0.15 *M*; *b*) perclorato de cobalto(II), $Co(ClO_4)_2$ 0.075 *M*; *c*) cloruro de magnesio, $MgCl_2$ 0.15 *M*.
93. ▲ Dados los valores de pH de soluciones de las concentraciones siguientes, calcule las constantes de hidrólisis de los cationes hidratados: *a*) cloruro de cerio(III), $CeCl_3$ 0.00050 *M*, pH = 5.99; *b*) nitrato de cobre(II), $Cu(NO_3)_2$ 0.10 *M*, pH = 4.50; *c*) perclorato de escandio, $Sc(ClO_4)_3$, 0.10 *M*, pH = 3.44.

Ejercicios mixtos

94. El pK_a de un ácido débil, HA, es de 5.35. ¿Cuál es la concentración del anión, A^-, en una solución 0.100 *M*?
95. Calcule el pH de las siguientes soluciones. *a*) $Ca(OH)_2$ 0.0070 *M*; *b*) ácido cloroacético, $ClCH_2COOH$ 0.25 *M*, $Ka = 1.4 \times 10^{-3}$; *c*) piridina, C_5H_5N 0.055 *M*.
96. Clasifique la solución acuosa de las siguientes sales como ácida, básica o esencialmente neutra; justifique su selección: *a*) $(NH_4)HSO_4$, *b*) $(NH_4)_2SO_4$, *c*) LiCl, *d*) LiBrO, *e*) $AlCl_3$.
97. Repita el ejercicio 96 para *a*) Na_2SO_4, *b*) NH_4Cl, *c*) KCl, *d*) NH_4CN. (Consulte el apéndice F.)
98. En solución acuosa, algunos cationes reaccionan con el agua para modificar el balance H_3O^+/OH^-. ¿Cuál es la fuerza ácida relativa de este catión comparada con la del agua? ¿Qué efecto tiene la solución de estos cationes sobre el pH de la solución?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

99. Algunas plantas requieren suelos ácidos para un sano crecimiento. ¿Cuáles de las siguientes sales pueden agregarse al suelo en torno de estas plantas a fin de incrementar la acidez del suelo? Escriba las ecuaciones que justifiquen su respuesta. *a*) $FeSO_4$; *b*) Na_2SO_4; *c*) $Al_2(SO_4)_3$; *d*) $Fe_2(SO_4)_3$; *e*) $BaSO_4$. Ordene las sales que produzcan soluciones ácidas a partir de su acidez creciente. (Considere que la molaridad de las soluciones de las sales es la misma.)

100. Algunas de las siguientes sales se usan en detergentes y otros materiales de limpieza debido a que producen soluciones básicas. ¿Cuáles de las sales siguientes *no* podrían usarse con este propósito? Escriba las ecuaciones que justifiquen su respuesta. *a*) Na_2CO_3, *b*) Na_2SO_4, *c*) $(NH_4)_2SO_4$, *d*) Na_3PO_4.

101. Calcule el pH de las siguientes soluciones: *a*) 0.038 g de hidróxido de bario en 450 mL de solución, *b*) 0.050 g de yoduro de hidrógeno en 750 mL de solución, *c*) 0.00075 g de HCl en 1.00 L de solución.

102. De los siguientes pares, diga qué solución tendría el menor pH. Indique cómo llegó a su respuesta. *a*) Bromuro de amonio, NH_4Br 0.015 *M* y nitrato de amonio, NH_4NO_3 0.015 *M*; *b*) perclorato de amonio, NH_4ClO_4 0.015 *M* y fluoruro de amonio, NH_4F 0.010 *M*; *c*) cloruro de amonio, NH_4Cl 0.010 *M* y NH_4Cl 0.050 *M*. (*Sugerencia*: piense antes de hacer cálculos.)

103. Acomode las siguientes soluciones acuosas 0.1 *M* en orden de pH decreciente (del más alto al más bajo).

$Ba(NO_3)_2$, HNO_3, NH_4NO_3, $Al(NO_3)_3$, NaOH

104. Prediga qué base de cada par es la base más fuerte. Explique brevemente cómo llegó a su respuesta: *a*) PH_3 o NH_3, *b*) Br^- o F^-, *c*) ClO_3^- o ClO_2^-, *d*) HPO_4^{2-} o PO_4^{3-}. (*Sugerencia*: repase el capítulo 10.)

Ejercicios conceptuales

105. ¿Cómo podría demostrarse que las soluciones de HCl y HNO_3 0.012 *M* no contienen, en esencia, moléculas de ácido no ionizadas?

106. ¿Cómo podría demostrarse que las soluciones de HF y HNO_2 0.010 *M* contienen relativamente pocos iones?

107. El ácido carbónico, H_2CO_3, es diprótico y, por lo tanto, tiene dos constantes de ionización, $K_{a1} = 4.2 \times 10^{-7}$ y $K_{a2} = 4.8 \times 10^{-11}$. El pH de una solución de ácido carbónico puede calcularse sin usar K_{a2}. Explique lo anterior con una solución de ácido carbónico 0.100 *M*.

108. Responda las siguientes preguntas para las soluciones 0.15 *M* de las bases débiles que aparecen en la tabla 18.6. *a*) ¿En qué solución *i*) el pH es el más alto, *ii*) el pH es el más bajo, *iii*) el pOH es el más alto, *iv*) el pOH es el más bajo? *b*) ¿Qué solución contiene *i*) la mayor concentración del catión de la base débil, *ii*) la menor concentración del catión de la base débil?

109. Responda las siguientes preguntas para soluciones 0.15 *M* de los ácidos débiles que aparecen en la tabla 18.4. ¿Qué solución contiene *a*) la mayor concentración de H_3O^+, *b*) la mayor concentración de OH^-, *c*) la menor concentración de H_3O^+, *d*) la menor concentración de OH^-, *e*) la mayor concentración de moléculas de ácido no ionizadas, *f*) la menor concentración de moléculas de ácido no ionizadas?

110. Escriba la ecuación química balanceada para la ionización (o disociación) que se considera que ocurre cuando cada uno de los siguientes compuestos se disuelve en agua. Ácido nitroso (HNO_2), hidróxido de bario [$Ba(OH)_2$], ácido fluorhídrico (HF), hidróxido de litio (LiOH), ácido cianhídrico (HCN), hidróxido de potasio (KOH). Utilice una sola flecha ($\longrightarrow$) para indicar un ácido fuerte o una base fuerte, una que se ionice por completo (o en una cantidad muy extensa), o una flecha doble ($\rightleftharpoons$) para indicar un ácido débil o una base débil, una que se ionice de manera parcial (o en una cantidad pequeña).

111. A continuación se presenta una lista de cinco ácidos y sus constantes de ionización. Haga una lista de sus fórmulas en orden de fuerza decreciente (es decir, primero el más fuerte).

ácido benzoico (C_6H_5COOH), 6.3×10^{-5}
ácido ciánico (HOCN), 3.5×10^{-4}
ácido fórmico (HCOOH), 1.8×10^{-4}
ácido hipobromoso (HOBr), 2.5×10^{-9}
fenol (HC_6H_5O), 1.3×10^{-10}

112. "¡Debemos controlar este problema de lluvia ácida! ¡Debemos hacer lo que sea necesario para lograr que el pH baje hasta cero!" ¿Está de acuerdo con la expresión? Explique.

113. ¿Cuál de las siguientes sales produce una solución ácida? ¿Cuál una solución neutra? ¿Cuál una solución básica?

acetato de amonio (NH_4CH_3COO)
nitrato de amonio (NH_4NO_3)
sulfato de amonio [$(NH_4)_2SO_4$]
sulfito de calcio ($CaSO_3$)
hipoclorito de litio (LiClO)
cloruro de potasio (KCl)

Construyendo su conocimiento

114. El ácido ascórbico, $C_5H_7O_4COOH$, que también se conoce con el nombre de vitamina C, es una vitamina esencial para todos los mamíferos. Entre estos, sólo los humanos, los simios y los cerdos de guinea no pueden sintetizarla en el cuerpo. La K_a del ácido ascórbico es de 7.9×10^{-5}. Calcule la $[H_3O^+]$ y el pH de una solución de ácido ascórbico 0.110 *M*.

© Charles D. Winters

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

115. Ordene las siguientes muestras de cocina de la más ácida a la más básica.

jugo de zanahoria, pH 5.1	jugo de zarzamora, pH 3.4
jabón, pH 11.0	vino rojo, pH 3.7
huevo blanco, pH 7.8	leche de magnesia, pH 10.5
col fermentada, pH 3.5	jugo de limón, pH 2.0

116. ▲ La acumulación de ácido láctico en los músculos causa dolor durante un ejercicio físico extremo. La K_a del ácido láctico, C_2H_5OCOOH, es de 8.4×10^{-4}. Calcule el pH de una solución de ácido láctico 0.110 *M*. ¿Puede hacerse alguna simplificación en este caso?

117. Una solución de ácido acético 0.0100 molal congela a −0.01938 °C. Utilice esta información para calcular la constante de ionización del ácido acético. Una solución 0.0100 molal está suficientemente diluida y puede considerarse que es 0.0100 molar sin introducir un error significativo.

118. El producto iónico del agua, K_w, tiene un valor de 1.14×10^{-15} 0.0 °C y de 5.47×10^{-14} a 50 °C. Utilice la ecuación de van't Hoff para estimar el ΔH^0 del producto iónico del agua.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

Utilice un *Manual de química y física* u otra referencia adecuada para contestar lo siguiente:

119. Encuentre el valor aproximado del pH de varios alimentos, fluidos biológicos, etcétera. Haga una lista del intervalo de pH de tres alimentos o fluidos biológicos de esta referencia que no aparezcan en la tabla de la sección 18.3 de este libro o que tengan un valor distinto al de dicha tabla.

120. Busque la tabla de las constantes de disociación de ácidos orgánicos en solución acuosa y la tabla de constantes de disociación de ácidos inorgánicos en solución acuosa. En la sección 18.5 de este libro se establece que para un ácido poliprótico, "las constantes de ionización sucesivas suelen disminuir en un factor de aproximadamente 10^4 a 10^6, aunque existen algunas que están fuera de este intervalo". Mencione dos ejemplos inorgánicos que sigan esta regla práctica. Mencione un ejemplo inorgánico y dos orgánicos que estén fuera de este intervalo.

121. Los óxidos no metálicos se conocen como anhídridos ácidos; utilice las ecuaciones químicas para ilustrar las reacciones secuenciales de que el agua primero hidrata a las moléculas de dióxido de carbono y luego se disocia para incrementar la acidez de la solución.

122. Utilice un motor de búsqueda como **http://www.google.com** para encontrar información acerca de la enfermedad aclorhidria. ¿Qué ácido y qué órgano interno están involucrados? ¿Acaso la presencia de este ácido explica una de las entradas en la tabla de "Intervalo de pH de algunas sustancias comunes" de la sección 18.3?

123. Muchas medicinas, vitaminas y productos de limpieza del hogar y del jardín contienen ácidos y bases o sus sales. Identifique algunos de estos productos en un supermercado local. ¿Los ácidos y bases encontrados son fuertes o débiles? Como sugerencia: Maalox® y Alka-Seltzer®.

124. El mármol, un derivado de la piedra caliza (carbonato de calcio), se utiliza con frecuencia en las cubiertas de la cocina. Las cubiertas de mármol requieren de un cuidado extra debido a que las sustancias ácidas como el jugo de limón o el vinagre las marcan con facilidad. Escriba la reacción química no deseada entre el mármol y el vinagre o cualquier otro ácido.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Equilibrios iónicos II: amortiguadores y curvas de titulación

© Charles Volkland/age fotostock

Las antocianinas son un tipo general de pigmentos solubles en agua que se encuentran en casi todas las plantas. Cada color salvo el verde se ha registrado, siendo los más comunes el rojo, azul y púrpura. Las antocianinas son indicadores naturales, ya que su color varía con el pH. Ciertas plantas pueden tener flores de colores distintos dependiendo de la acidez del suelo donde crecen. Por ejemplo, los geranios contienen la antocianina pelargonina, la cual cambia de naranja rojizo (ácido) a azul (básico).

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Explicar el efecto del ion común e ilustrar su operación
- Identificar soluciones amortiguadoras y describir su química
- Describir la preparación de una solución amortiguadora de un pH especificado
- Efectuar cálculos en relación con soluciones amortiguadoras y su acción
- Explicar qué son los indicadores ácido-base y cómo funcionan
- Describir qué especies están presentes en las diversas etapas de las curvas de titulación de *a*) ácidos fuertes y bases fuertes, *b*) ácidos débiles y bases fuertes, y *c*) ácidos débiles y bases débiles
- Llevar a cabo los cálculos con base en curvas de titulación de *a*) ácidos fuertes y bases fuertes, y *b*) ácidos débiles y bases fuertes

En capítulos precedentes se calculó, por separado, la acidez o basicidad de soluciones acuosas de ácidos fuertes, bases fuertes, ácidos débiles, bases débiles y sus sales. En este capítulo se estudiarán 1) soluciones que contienen al mismo tiempo ácidos débiles y bases débiles, 2) los indicadores, y 3) curvas de titulación.

Identificar el tipo de solución presente puede ser un reto. Esto puede resultar aún más difícil si la solución se forma por una reacción de neutralización parcial o total. En la sección 19.8 se incluye un resumen (tabla 19.7) para ayudar a identificar las diversas soluciones. Invitamos al lector a que consulte la tabla tantas veces como sea necesario mientras está estudiando este capítulo y cuando haga un repaso de éste y capítulos anteriores.

19.1 Efecto del ion común y soluciones amortiguadoras

En reacciones de laboratorio, en procesos industriales y en el cuerpo de plantas y animales suele ser necesario mantener un pH casi constante a pesar de la adición de ácidos o bases. La capacidad portadora de oxígeno de la hemoglobina del cuerpo humano y la actividad de las enzimas de las células del cuerpo son muy sensibles al pH de los fluidos corporales. Un cambio de 0.5 unidades (un cambio de $[H_3O^+]$ en un factor de casi 3) en el pH de la sangre puede ser fatal. Para mantener el pH dentro de intervalo muy estrecho, el cuerpo humano utiliza una combinación de compuestos que recibe el nombre de *sistema amortiguador*.

▶ Los sistemas amortiguadores resisten cambios de pH.
▶ El principio de LeChatelier (sección 17.6) se aplica a equilibrios en solución acuosa.

El funcionamiento de una solución amortiguadora depende del *efecto del ion común*, un caso especial del principio de LeChatelier.

> Cuando una solución de un electrolito débil se altera por adición de uno de sus iones provenientes de otra fuente, la ionización del electrolito débil se inhibe. Este comportamiento se conoce con el nombre de **efecto del ion común**.

Muchos tipos de soluciones exhiben este comportamiento. Dos de los tipos de soluciones que se encuentran con más frecuencia son

1. solución de un ácido débil más una sal iónica soluble del ácido débil (p. ej., CH_3COOH más $NaCH_3COO$) y
2. solución de una base débil *más* una sal iónica soluble de la base débil (p. ej., NH_3 más NH_4Cl)

▶ Repase la discusión de los pares ácido-base del capítulo 10 (secciones 10.4 y 10.5) y del capítulo 18 (secciones 18.6 a 18.10).

> Una **solución amortiguadora** se compone de un par ácido-base conjugado que contiene tanto el ácido como la base en concentración razonable. El ácido-base conjugado debe ser débil para moderar la fuerza. Los ácidos y bases fuertes no deben generar soluciones amortiguadoras. El componente ácido reacciona cuando se agregan bases fuertes. El componente básico reacciona cuando se añaden ácidos fuertes.

Ácidos débiles más sales de ácidos débiles

Considere una solución que contiene ácido acético *y* acetato de sodio, una sal iónica soluble del CH_3COOH. El $NaCH_3COO$ se disocia por completo en sus iones componentes; no obstante, el CH_3COOH se ioniza muy poco.

$$\begin{array}{lcllll} NaCH_3COO & \xrightarrow{H_2O} & Na^+ & + & CH_3COO^- & \text{(para completarse)} \\ CH_3COOH + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & CH_3COO^- & \text{(reversible)} \end{array}$$

Tanto el CH_3COOH como el $NaCH_3COO$ son fuentes de iones CH_3COO^-. La disociación completa del $NaCH_3COO$ proporciona una elevada $[CH_3COO^-]$. Esto hace que el equilibrio de ionización del CH_3COOH se desplace más hacia la izquierda debido a que el CH_3COO^- se combina con H_3O^+ para formar CH_3COOH no ionizado y H_2O. El resultado es una disminución drástica de la $[H_3O^+]$ en la solución (pH elevado).

> Las soluciones que contienen un ácido débil más una sal del ácido débil siempre son menos ácidas que las soluciones que sólo contienen la misma concentración del ácido débil.

▶ Éste es un ejemplo del efecto del ion común.

ANALICE

El ácido se encuentra casi completamente ionizado en una solución de un ácido *fuerte* y su sal (p. ej., HCl/NaCl), por ello el ácido fuerte no puede estar presente en cantidades significativas y dicha solución no actúa como una solución amortiguadora ni exhibe el efecto del ion común. El mismo razonamiento es aplicable para una solución de una base *fuerte* y su sal (p. ej., NaOH/NaCl).

En el ejemplo 18.11, se encontró que la concentración de H_3O^+ de CH_3COOH 0.10 *M* es de 1.3×10^{-3} mol/L (pH = 2.89). En el ejemplo 19.1, se calculará la acidez de la misma solución de CH_3COOH 0.10 *M* luego de que ésta se hace 0.20 *M* en la sal $NaCH_3COO$.

Ejemplo 19.1 Solución amortiguadora de ácido débil/sal de ácido débil

Calcule la concentración de H_3O^+ y el pH de una solución amortiguadora que es CH_3COOH 0.10 *M* y $NaCH_3COO$ 0.20 *M*.

Estrategia

Se escriben las ecuaciones apropiadas *tanto* del $NaCH_3COO$ *como* del CH_3COOH y la expresión de la constante de ionización del CH_3COOH. A continuación se representan las concentraciones al *equilibrio* en términos algebraicos y se sustituyen en la expresión de K_a.

Respuesta

Las ecuaciones apropiadas y la expresión de la constante de ionización son

$$\begin{array}{llcllll} \text{rxn 1} & NaCH_3COO & \longrightarrow & Na^+ & + & CH_3COO^- & \text{(para completarse)} \\ \text{rxn 2} & CH_3COOH + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & CH_3COO^- & \text{(reversible)} \end{array}$$

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH\ COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

▶ Estas reacciones pueden representarse con las ecuaciones abreviadas

$$NaA \longrightarrow Na^+ + A^-$$
$$HA \rightleftharpoons H^+ + A^-$$

Esta expresión de K_a es válida *para todas las soluciones* que contienen CH_3COOH. En las soluciones que contienen tanto CH_3COOH como $NaCH_3COO$, los iones CH_3COOH^- provienen de dos fuentes. La constante de ionización debe satisfacerse con la concentración *total* de CH_3COO^-.

Como el $NaCH_3COO$ está completamente disociado, la $[CH_3COO^-]$ que *viene* del *$NaCH_3COO$* es 0.20 mol/L. Sea $x = [CH_3COOH]$ que se ioniza; entonces x también es igual a $[H_3O^+]$ e igual a $[CH_3COO^-]$ *del CH_3COOH*. La concentración *total* de CH_3COO^- es igual a $(0.20 + x)$ *M*. La concentración de CH_3COOH no ionizado es $(0.10 - x)$ *M*.

$$\begin{array}{llcllll} \text{rxn 1} & NaCH_3COO & \longrightarrow & Na^+ & + & CH_3COO^- & \\ & 0.20\,M & \Longrightarrow & 0.20\,M & & 0.20\,M & \\ \text{rxn 2} & CH_3COOH + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & CH_3COO^- & \\ & (0.10 - x)\,M & & x\,M & & x\,M & \end{array}$$

$$[CH_3COO^-] \text{ total} = (0.20 + x)\,M$$

Sustituyendo en la expresión de la constante de ionización del CH_3COOH, se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]} = \frac{(x)(0.20 + x)}{0.10 - x} = 1.8 \times 10^{-5}$$

El valor pequeño de K_a sugiere que x debe ser muy pequeña. Esto lleva a dos supuestos. Es razonable suponer que x (de la ionización del CH_3COOH) es pequeña, debido a que el CH_3COOH es un ácido débil (rxn 2) y su ionización queda inhibida por la alta concentración de CH_3COO^- que forma la sal soluble, $NaCH_3COO$ (rxn 1).

ANALICE

Se está añadiendo la variable *x* a una cantidad de 0.20 que es más de dos órdenes de magnitud más grande que el valor *K*, 1.8×10^{-5}, por lo que es posible despreciar x en el término $(0.20 + x)$. Un razonamiento similar nos permite despreciar x en el término $(0.10 - x)$. Revise el cuadro de sugerencia para resolver problemas "Simplificación de ecuaciones cuadráticas" en la sección 18.4.

Supuesto	Inferencia
$x \ll 0.20$, por lo tanto, $(0.20 + x) \approx 0.20$	Casi todo el CH_3COO^- proviene del $NaCH_3COO$ (rxn 1) y muy poco CH_3COO^- resulta de la ionización del CH_3COOH (rxn 2)
$x \ll 0.10$, por lo tanto, $(0.10 - x) \approx 0.10$	Muy poco CH_3COOH se ioniza (rxn 2)

Introduciendo estos supuestos, se obtiene

$$\frac{0.20\,x}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5} \quad \text{por lo tanto,} \quad x = 9.0 \times 10^{-6}$$

$$x\,M = [H_3O^+] = 9.0 \times 10^{-6}\,M \quad \text{por lo tanto,} \quad pH = 5.05$$

Esto puede compararse con el ácido acético 0.10 *M*, con pH = 2.89. La adición del anión acetato, el cual es la base conjugada del ácido acético, aumenta el pH como uno podría predecir cualitativamente a partir de las reacciones ácido-base y del efecto del ion común (principio de LeChatelier).

▶ Puede verificar la validez de los supuestos al sustituir el valor de $x = 9.0 \times 10^{-6}$ en la expresión original de K_a.

Ahora debe resolver el ejercicio 10.

Ahora se calculará el porcentaje de ionización de la solución del ejemplo 19.1.

$$\%\ \text{ionización} = \frac{[CH_3COOH]_{ionizado}}{[CH_3COOH]_{inicial}} \times 100\%$$

$$= \frac{9.0 \times 10^{-6}\,M}{0.10\,M} \times 100\% = 0.0090\%\ \text{ionizado}$$

Compare este valor con el de la ionización de 1.3% de la solución de CH_3COOH 0.10 *M* (ejemplo 18.11). En la tabla 19.1 se comparan estas soluciones. En la tercera columna se muestra que en el CH_3COOH 0.10 *M*, $[H_3O^+]$ es *140 veces mayor* que en la solución a la cual se añadieron 0.20 mol/L de $NaCH_3COO$ (debido al efecto del ion común).

El cálculo del pH de cualquier solución que contenga cantidades significativas tanto del ácido débil como de la sal del ácido débil puede llevarse a cabo como se hizo en el ejemplo 19.1.

© James W. Morgenthaler

Las dos soluciones de la tabla 19.1 en presencia de indicador universal. La solución de CH_3COOH es la de la izquierda.

Tabla 19.1 Comparación de la $[H_3O^+]$ y el pH de las soluciones de ácido acético y acetato de sodio-ácido acético.

Respuesta	% CH_3COOH ionizado	$[H_3O^+]$	pH	
CH_3COOH 0.10 *M*	1.3%	$1.3 \times 10^{-3}\,M$	2.89	
CH_3COOH 0.10 *M* y $NaCH_3COO$ 0.20 *M*	0.0090%	$9.0 \times 10^{-6}\,M$	5.05	$\Delta pH = 2.16$

De manera alternativa, es posible proceder como sigue. Se puede iniciar escribiendo la ecuación de ionización del *ácido monoprótico débil* y su K_a como se acaba de hacer.

$$HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^- \quad y \quad \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} = K_a$$

▶ HA y A^- representan al ácido débil y su base conjugada, respectivamente.

Despejando $[H_3O^+]$ de esta expresión, se obtiene

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[A^-]}$$

Considere una solución en la cual el ácido débil y su anión (proveniente de agregar una sal) están presentes en concentración razonable, por decir 0.050 *M*. En estas condiciones, puede suponerse que la concentración del anión, $[A^-]$, se debe por completo a la sal disuelta. Con estas restricciones, la expresión precedente viene a ser

▶ Este tipo de supuestos se hicieron en el ejemplo 19.1.

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[HA]}{[\text{base conjugada}]}$$

[HA] es la concentración del ácido débil no ionizado (en la mayoría de los casos ésta es la concentración del ácido) y [base conjugada] es la concentración del anión de la sal disuelta.

Si se toma el logaritmo de ambos miembros de la ecuación precedente, se obtiene

$$\log [H_3O^+] = \log K_a + \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]}$$

Multiplicando por -1 se obtiene

$$-\log [H_3O^+] = -\log K_a - \log \frac{[\text{ácido}]}{[\text{base conjugada}]}$$

Recordando que en el capítulo 18, $-\log [H_3O^+]$ (o para la expresión general, $-\log [H^+]$) se definió como pH y $-\log K_a$ como pK_a, la ecuación precedente se convierte en

$$pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada (sal)}]}{[\text{ácido}]} \quad \text{(para una solución amortiguadora ácido/sal)}$$

▶ Recuerde que

$$-\log x = \log \frac{1}{x}$$

Esta ecuación se conoce como la **ecuación de Henderson-Hasselbalch**. Quienes trabajan en ciencias biológicas la usan con frecuencia. Debido a que la cantidad disociada de ácido débil es muy pequeña, los valores de [base conjugada] y [ácido] son, en esencia, sus concentraciones iniciales después de mezclarlos, y se ignora la insignificante reacción que puedan experimentar.

Ejemplo 19.2 Solución amortiguadora ácido débil/sal de ácido débil (vía la ecuación de Henderson-Hasselbalch)

Utilice la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH de la solución amortiguadora del ejemplo 19.1.

Estrategia

La ecuación de Henderson-Hasselbalch es $pH = pK_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$.

El valor de pK_a del ácido acético puede calcularse a partir del valor K_a que se encontró en el ejemplo 19.1 y muchos otros sitios. La solución del ejemplo 19.1 es CH_3COOH 0.10 *M* y $NaCH_3COO$ 0.20 *M*. Los valores que se usaron de [base conjugada] y de [ácido] son sus concentraciones iniciales luego de mezclarlos, pero antes de reaccionar.

ANALICE

Para este ejemplo: la base conjugada = CH_3COO^-
= $NaCH_3COO$
= acetato de sodio
= sal del ácido débil

Respuesta

Los valores apropiados que se necesitan en la ecuación de Henderson-Hasselbalch son

$$pK_a = -\log K_a = -\log 1.8 \times 10^{-5} = 4.74$$

$$[\text{base conjugada}] = [CH_3COO^-] = [NaCH_3COO]_{\text{inicial}} = 0.20\ M$$

$$[\text{ácido}] = [CH_3COOH]_{\text{inicial}} = 0.10\ M$$

$$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} = 4.74 + \log\frac{0.20}{0.10}$$

$$= 4.74 + \log 2.0 = 4.74 + 0.30 = 5.04$$

Ahora debe resolver el ejercicio 11.

▶ Los valores de $pK_a = 4.74$, log 2.0 y pH = 5.04 tienen dos cifras significativas.

Bases débiles más sales de bases débiles

Ahora se considerará el segundo tipo común de solución amortiguadora, la que contiene la base débil y su sal. Es típica la solución que contiene NH_3 acuoso y cloruro de amonio, NH_4Cl, una sal iónica soluble del NH_3. El NH_4Cl está disociado por completo, pero el NH_3 acuoso está muy poco ionizado.

rxn 1	$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^-$		(completa)
rxn 2	$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$		(reversible)

Tanto el NH_4Cl como el NH_3 acuoso son fuentes de iones NH_4^+. El NH_4Cl disociado por completo proporciona una elevada $[NH_4^+]$. Esto hace que el equilibrio de ionización del NH_3 acuoso esté desplazado muy a la izquierda, pues los iones NH_4^+ se combinan con los iones OH^- para formar NH_3 no ionizado y H_2O. El resultado es que la $[OH^-]$ disminuye de manera significativa.

Las soluciones que contienen una base débil más la sal soluble de la base débil siempre son menos básicas que las soluciones que tienen la misma concentración de la base débil sola.

Ejemplo 19.3 Solución amortiguadora de base débil/sal de la base débil

Calcule la concentración de OH^- y el pH de una solución que tiene 0.20 M de NH_3 acuoso *y* 0.10 M de NH_4Cl.

Estrategia

Se escriben las ecuaciones apropiadas *tanto* del NH_4Cl *como* del NH_3 y la expresión de la constante de ionización del NH_3. A continuación se representan las concentraciones al *equilibrio* en términos algebraicos y se sustituyen en la expresión de K_b.

Respuesta

Las ecuaciones apropiadas y la representación algebraica de las concentraciones son

rxn 1	NH_4Cl		$\longrightarrow$	NH_4^+	$+ \; Cl^-$
	$0.10\ M$		$\Longrightarrow$	$0.10\ M$	$0.10\ M$
rxn 2	NH_3	$+ \; H_2O$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	$+ \; OH^-$
	$(0.20 - x)\ M$			$x\ M$	$x\ M$

$[NH_4^+]$ Total $= (0.10 + x)\ M$

Sustituyendo en la expresión de K_b del NH_3 acuoso, se obtiene

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(0.10 + x)(x)}{0.20 - x}$$

El valor pequeño de K_b sugiere que x es muy pequeña. Esto lleva a dos supuestos. Es razonable suponer 1) que x (a partir de la ionización de NH_3) es pequeña porque NH_3 es una base débil (rxn 2) y 2) que su ionización se inhibe aún más a causa de la alta concentración de NH_4^+ que se forma por la sal soluble, NH_4Cl (rxn 1).

Supuesto	Inferencia
$x \ll 0.10$, por lo tanto, $(0.10 + x) \approx 0.10$	Casi todo el NH_4^+ proviene del NH_4Cl (rxn 1) y muy poco NH_4^+ resulta de la ionización del NH_3 (rxn 2)
$x \ll 0.20$, por lo tanto, $(0.20 - x) \approx 0.20$	Muy poco NH_3 se ioniza (rxn 2)

La introducción de estos supuestos lleva a

$$\frac{0.10x}{0.20} = 1.8 \times 10^{-5}\,M \quad \text{por lo tanto,} \quad x = 3.6 \times 10^{-5}\,M$$

$$x\,M = [OH^-] = 3.6 \times 10^{-5}\,M \quad \text{por lo tanto, } pOH = 4.44 \text{ y } pH = 14 - pOH = 9.56$$

Ahora debe resolver el ejercicio 12.

NALICE

Las pautas de los dos órdenes de magnitud introducidas en el capítulo 18 sugieren estos supuestos. ¡Pero *nunca* podemos descuidar la variable x cuando se encuentra sola como multiplicador! Añadir o sustraer un número muy pequeño a veces hace una pequeña diferencia en el resultado, ¡pero multiplicar o dividir por o entre un número pequeño siempre resulta ser importante!

▶ En esta solución, el porcentaje de ionización del NH_3 es

$$\frac{3.6 \times 10^{-5} M_{ionizado}}{0.20\, M_{original}} \times 100\% = 0.018\%$$

En el ejemplo 18.15 se calcularon el $[OH^-]$ y el pH de NH_3 acuoso 0.20 M. Compare estos valores con los que se obtuvieron en el ejemplo 19.3 (tabla 19.2). La concentración de OH^- es *53 veces mayor* en la solución que sólo contiene NH_3 acuoso 0.20 M que en la solución a la que se añadió 0.10 mol/L de NH_4Cl. Ésta es otra demostración del efecto del ion común.

© James W. Morgenthaler

Las dos soluciones de la tabla 19.2 en presencia de indicador universal. La solución de amoniaco está a la izquierda. Se invita al lector a que calcule el porcentaje de NH_3 que está ionizado en las dos soluciones.

Tabla 19.2 Comparación de la $[OH_2]$ y el pH de las soluciones de amoniaco y cloruro de amonio-amoniaco

Solución	% NH_3 ionizado	$[OH^-]$	pH	
0.20 M NH_3 ac	0.95%	$1.9 \times 10^{-3}\,M$	11.28	$\Delta pH = -1.72$
0.20 M NH_3 ac y 0.10 M NH_4Cl ac	0.018%	$3.6 \times 10^{-5}\,M$	9.56	

Como se hizo en el caso de los ácidos débiles, puede deducirse una relación de la $[OH^-]$ de una solución que contiene una base débil, B, *más* una sal que tiene el catión, BH^+, de la base débil. En términos generales, la ecuación de ionización de una base monobásica débil y su expresión de K_b es

▶ B y BH^+ representan a la base débil y su ácido conjugado, respectivamente; por ejemplo, NH_3 y NH_4^+.

$$B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^- \quad \text{y} \quad \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} = K_b$$

Si se despeja $[OH^-]$ de la expresión de K_b, se llega a

$$[OH^-] = K_b \times \frac{[B]}{[BH^+]}$$

Tomando el logaritmo de ambos miembros de la ecuación, se obtiene

$$\log[OH^-] = \log K_b + \log\frac{[B]}{[BH^+]}$$

Si se multiplica por −1, se sustituye pK_b por $-\log K_b$ y se reordena, se obtiene otra forma de la *ecuación de Henderson-Hasselbalch* de una solución que contiene una base débil más una sal de la base débil.

$$pOH = pK_b + \log\frac{[BH^+]}{[B]} \qquad \text{(para una solución amortiguadora base/sal)}$$

La ecuación de Henderson-Hasselbalch es válida para soluciones de bases débiles más sales de bases débiles con aniones con una sola carga en concentraciones razonables. En términos generales, esta ecuación también puede escribirse como

$$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{ácido conjugado (sal)}]}{[\text{base}]} \qquad \text{(para una solución amortiguadora base/sal)}$$

▶ Se invita al lector a que resuelva el ejemplo 19.3 usando esta forma base/sal de la ecuación de Henderson-Hasselbalch.

19.2 Acción amortiguadora

Una solución amortiguadora puede reaccionar ya sea con iones H_3O^+ o iones OH^- que se agreguen para mantener el nivel de pH más o menos igual.

Por lo tanto, una solución amortiguadora resiste cambios de pH. Cuando se agrega una cantidad moderada de una base fuerte o de un ácido fuerte a una solución amortiguadora, el pH cambia muy poco. Las soluciones amortiguadoras más concentradas pueden reaccionar con grandes cantidades de base o ácido añadidos antes de que ocurran cambios significativos de pH.

Hasta este punto se han estudiado los dos tipos comunes de soluciones amortiguadoras, esto es, soluciones que contienen 1) un ácido débil más una sal iónica soluble del ácido débil y 2) una base débil más una sal iónica soluble de la base débil.

© Marna G. Clarke

Tres ejemplos comunes de amortiguadores. Muchos medicamentos se amortiguan para reducir al mínimo trastornos intestinales. Casi todos los fluidos corporales, incluso el plasma sanguíneo, tienen sistemas amortiguadores naturales muy eficientes. Para preparar soluciones con un pH específico en laboratorio, se usan cápsulas de amortiguadores

Soluciones de un ácido débil y una sal del ácido débil

Una solución que contiene ácido acético, CH_3COOH, y acetato de sodio, $NaCH_3COO$, es un ejemplo de este tipo de solución amortiguadora. El componente ácido es el CH_3COOH. El componente básico es el $NaCH_3COO$ porque el ion CH_3COO^- es la base conjugada del CH_3COOH. El funcionamiento de este amortiguador depende del equilibrio

$$\underset{\substack{\textit{alta}\text{ conc.}\\ \text{(del ácido)}}}{CH_3COOH} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\substack{\textit{alta}\text{ conc.}\\ \text{(de la sal)}}}{CH_3COO^-}$$

Si se agrega una cantidad modesta de un ácido fuerte como el HCl a esta solución, éste produce H_3O^+. Como resultado de la adición de H_3O^+, la reacción ocurre a la *izquierda*, con el fin de consumir todo el H_3O^+ que se agregó y restablecer el equilibrio. Debido a que en la solución amortiguadora la $[CH_3COO^-]$ es alta, esta reacción puede ocurrir en grado extenso. La reacción neta es

$$H_3O^+ + CH_3COO^- \longrightarrow CH_3COOH + H_2O \qquad (\approx 100\%)$$

o escribiéndolo como ecuación de unidades formulares

$$\underset{\text{ácido añadido}}{HCl} + \underset{\text{base}}{NaCH_3COO} \longrightarrow \underset{\text{ácido más débil}}{CH_3COOH} + \underset{\text{sal}}{NaCl} \qquad (\approx 100\%)$$

▶ El efecto neto es neutralizar casi todo el H_3O^+ del HCl formando moléculas de CH_3COOH no ionizadas. La ligera disminución de la relación $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ es la que regula el pH de la solución.

Esta reacción es casi completa porque el CH_3COOH es un ácido *más débil* que el HCl; aun cuando sus iones provengan de fuentes distintas, estos exhiben una tendencia muy importante a formar moléculas de CH_3COOH no ionizadas en lugar de mantenerse separados.

Cuando se agrega una cantidad modesta de una base fuerte, como el NaOH, a la solución amortiguadora $CH_3COOH-NaCH_3COO$, la base consume (reacciona con) el componente ácido, CH_3COOH, que se encuentra presente en gran cantidad. El OH^- adicional puede

reaccionar con la pequeña cantidad relativa de H_3O^+ presente, reduciendo en gran medida el $[H_3O^+]$. Esto altera el equilibrio de ionización de CH_3COOH

$$CH_3COOH + H_2O \rightleftharpoons CH_3COO^- + H_3O^+$$

Este equilibrio se desplaza hacia la *derecha* para volver a colocar algo del H_3O^+ agotado. Debido a que $[CH_3COOH]$ es alto, esto puede tener un gran alcance. El resultado neto es la neutralización de la mayoría del OH^- agregado.

$$\underset{\text{base agregada}}{OH^-} + \underset{\text{ácido}}{CH_3COOH} \longrightarrow \underset{\text{base débil}}{CH_3COO^-} + \underset{\text{agua}}{H_2O} \qquad (\approx 100\%)$$

o escribiéndolo como ecuación de unidades formulares

$$\underset{\text{base agregada}}{NaOH} + \underset{\text{ácido}}{CH_3COOH} \longrightarrow \underset{\text{base débil}}{NaCH_3COO} + \underset{\text{agua}}{H_2O} \qquad (\approx 100\%)$$

▶ El efecto neto es neutralizar casi todo el OH^- del NaOH. El incremento *mínimo* de la relación $[CH_3COO^-]/[CH_3COOH]$ es el que regula el pH de la solución.

Ejemplo 19.4 Acción amortiguadora

Si se agrega 0.010 mol de NaOH sólido a un litro de una solución amortiguadora que es 0.100 *M* en CH_3COOH y 0.100 *M* en $NaCH_3COO$, ¿cuánto cambiarán $[H_3O^+]$ y el pH? Suponga que no hay cambio de volumen debido al NaOH sólido agregado.

Estrategia

Se calculan la $[H_3O^+]$ y el pH de la solución amortiguadora original. A continuación se escribe el sumario de la reacción donde se indique la cantidad de CH_3COOH que se neutralizó con el NaOH (formando NCH_3COOH adicional). Se calculan la $[H_3O^+]$ y el pH de la solución amortiguadora resultante. Por último, se calcula el cambio de pH.

Respuesta

Para la solución amortiguadora de CH_3COOH 0.100 *M* y $NaCH_3COO$ 0.100 *M*, puede escribirse

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.100}{0.100} = 1.8 \times 10^{-5}\ M;\ \text{pH} = 4.74$$

Cuando se agrega NaOH sólido, reacciona con el CH_3COOH para formar más $NaCH_3COO$.

	$NaOH$	$+ CH_3COOH \longrightarrow$	$NaCH_3COO + H_2O$
inicio	0.010 mol	0.100 mol	0.100 mol
cambio debido a la corrida	−0.010 mol	−0.010 mol	+0.010 mol
después de la corrida	0 mol	0.090 mol	0.110 mol

▶ En este ejemplo pudo haberse utilizado la ecuación de Henderson Hasselbalch para calcular el pH.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Entonces la $[H_3O^+]$ puede obtenerse a partir del valor del pH.

El volumen de solución es de 1.00 litro, de modo que ahora se tiene una solución que es 0.090 *M* en CH_3COOH y 0.110 *M* en $NaCH_3COO$. En esta solución,

$$[H_3O^+] = K_a \times \frac{[\text{ácido}]}{[\text{sal}]} = 1.8 \times 10^{-5} \times \frac{0.090}{0.110} = 1.5 \times 10^{-5}\ M;\ \text{pH} = 4.82$$

La adición de 0.010 mol de NaOH sólido a 1.00 litro de esta solución amortiguadora hace disminuir $[H_3O^+]$ de 1.8×10^{-5} *M* a 1.5×10^{-5} *M* y causa que el pH aumente de 4.74 a 4.82, un cambio de 0.08 unidades de pH, un cambio muy pequeño. Éste es un cambio de la $[OH^-]$ en un factor de sólo 1.2, de 5.5×10^{-10} a 6.6×10^{-10}, un cambio de sólo 20%.

▶ Esta cantidad de NaOH es suficiente para neutralizar 10% del ácido.

Ahora debe resolver el ejercicio 24.

Para hacer notar la efectividad de esta solución amortiguadora, se describirá lo que sucede cuando se añade 0.010 mol de NaOH sólido a un litro de CH_3COOH 0.100 *M* (pH = 2.89) para producir una solución que contiene 0.090 *M* de CH_3COOH y 0.010 *M* de $NaCH_3COO$. El pH de esta solución es de 3.79 y tal valor supera en sólo 0.90 unidades de pH a la solución 0.100 *M* de CH_3COOH.

En contraste, la adición de 0.010 mol de NaOH a H_2O pura, para producir un litro de solución de NaOH 0.010 *M*: $[OH^-] = 1.0 \times 10^{-2}$ *M* y pOH = 2.00. El pH de esta solución es de 12.00 y hay un incremento de 5.00 unidades de pH arriba del H_2O pura. Esto corresponde al decremento de $[H_3O^+]$ (y aumento de $[OH^-]$ por un factor de 10^5, o 100 000.

▶ pH + pOH = 14

© Barry Slaven/Visuals Unlimited

El pH de la sangre se controla mediante amortiguadores presentes en la sangre.

Tabla 19.3 Cambios de pH provocados por la adición de ácido o base puros a un litro de solución

Se tiene 1.00 L de solución original	Cuando se agrega 0.010 mol NaOH(s): El pH *cambia en*	Cuando se agrega 0.010 mol NaOH(s): La $[H_3O^+]$ *disminuye en un factor de*	Cuando se agrega 0.010 mol HCl(g): El pH *cambia en*	Cuando se agrega 0.010 mol HCl(g): La $[H_3O^+]$ *aumenta en un factor de*
Solución amortiguadora $NaCH_3COO$ 0.10 *M* y CH_3COOH 0.10 *M*	+0.08 unidades de pH	1.2	+0.08 unidades de pH	1.2
CH_3COOH 0.10 *M*	+0.90	7.9	+0.89	7.8
en H_2O pura	+5.00	100,000	+5.00	100,000

En resumen, 0.010 mol de NaOH

agregado a 1.00 L de amortiguador $CH_3COOH/NaCH_3COO$, pH 4.74 $\longrightarrow$ 4.82
agregado a 1.00 L de CH_3COOH 0.100 *M*, pH 2.89 $\longrightarrow$ 3.78
agregado a 1.00 L de H_2O pura, pH 7.00 $\longrightarrow$ 12.00

De manera similar, puede calcular los efectos de agregar 0.010 moles de HCl(g) puro en lugar de NaOH puro a 1.00 litro de cada una de estas tres soluciones. Esto da como resultado los siguientes cambios en el pH:

agregado a 1.00 L de amortiguador $CH_3COOH/NaCH_3COO$, pH 4.74 $\longrightarrow$ 4.66
agregado a 1.00 L de CH_3COOH 0.100 *M*, pH 2.89 $\longrightarrow$ 2.00
agregado a 1.00 L de H_2O pura, pH 7.00 $\longrightarrow$ 2.00

ANALICE

Cuando a una solución de un ácido débil se le agrega un poco de ácido fuerte, la $[H_3O]^+$ del ácido débil es insignificante en comparación con la $[H_3O]^+$ del ácido fuerte.

El resultado de añadir NaOH o HCl a estas soluciones (tabla 19.3) indica la eficiencia de la solución amortiguadora. Recuerde que cada cambio de 1 unidad de pH significa que la $[H_3O^+]$ y la $[OH^-]$ cambian en un *factor* de *10*. En estos términos, la efectividad de la solución amortiguadora para controlar el pH es aún más notable.

Soluciones de una base débil y una sal de la base débil

Un ejemplo de este tipo de solución amortiguadora es el que contiene la base débil amoniaco, NH_3, y su sal iónica soluble cloruro de amonio, NH_4Cl. Las reacciones a las que se debe el funcionamiento de este amortiguador son

$$NH_4Cl \xrightarrow{H_2O} NH_4^+ + Cl^- \qquad \text{(para completarse)}$$
$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(reversible)}$$

NH_3: *alta* conc. (de la base); NH_4^+: *alta* conc. (de la sal)

Si a esta solución amortiguadora se agrega un ácido fuerte como HCl, el H_3O^+ resultante hace que la reacción de equilibrio

$$2H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + OH^- \qquad \text{(hacia la \textit{izquierda})}$$

en alto grado hacia la *izquierda*. Al disminuir la concentración de OH^-, la reacción

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(hacia la \textit{derecha})}$$

se desplaza de manera muy marcada hacia la *derecha*. Como la $[NH_3]$ de la solución amortiguadora es elevada, esta reacción ocurre con amplitud. La reacción neta es

$$\underset{\text{ácido añadido}}{H_3O^+} + \underset{\text{base}}{NH_3} \longrightarrow \underset{\text{ácido débil}}{NH_4^+} + \underset{\text{agua}}{H_2O} \qquad (\approx 100\%)$$

▶ El efecto neto es neutralizar casi todo el H_3O^+ del HCl. El incremento mínimo de la relación $[NH_4^+]/[NH_3]$ es el que regula el pH de esta solución.

Cuando a la solución amortiguadora *original* se añade una base fuerte como el NaOH, el componente más ácido, el NH_4^+ (el ácido conjugado del amoniaco), la neutraliza.

$$NH_3 + H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^- \qquad \text{(hacia la } \textit{izquierda}\text{)}$$

Como la $[NH_4^+]$ es alta, esta reacción ocurre en alto grado. El resultado es la neutralización de OH^- con NH_4^+.

$$OH^- + NH_4^+ \longrightarrow NH_3 + H_2O \qquad (\approx 100\%)$$

▶ El efecto neto es neutralizar casi todo el OH^- del NaOH. La ligera disminución de la relación $[NH_4^+]/[NH_3]$ es la que regula el pH de esta solución.

o, como una ecuación de unidades formulares,

$$\underset{\text{base añadida}}{NaOH} + \underset{\text{ácido}}{NH_4Cl} \longrightarrow \underset{\text{base débil}}{NH_3} + \underset{\text{agua}}{H_2O} + NaCl \qquad (\approx 100\%)$$

Resumen En las soluciones amortiguadoras, los cambios de pH se reducen al mínimo debido a que el componente básico puede reaccionar con los iones H_3O^+ que se agregan (produciendo más ácido débil), en tanto que el componente ácido puede reaccionar con los iones OH^- que se añaden (produciendo más base débil).

19.3 Preparación de soluciones amortiguadoras

Las soluciones amortiguadoras pueden prepararse mezclando otras soluciones. Cuando las soluciones se mezclan, el volumen en que se encuentra cada soluto aumenta, de modo que las concentraciones de soluto cambian. Estos cambios de concentración deben considerarse. Si las soluciones son diluidas, puede suponerse que sus volúmenes son aditivos.

Preparación de amortiguadores mediante la mezcla de un par ácido-base conjugado

Ejemplo 19.5 pH de una solución amortiguadora

Calcule la concentración de H_3O^+ y el pH de una solución amortiguadora que se prepara al mezclar 200 mL de NaF 0.10 *M* y 100 mL de HF 0.050 *M*. $Ka = 7.2 \times 10^{-4}$ para HF.

Estrategia

Se calculan las milimoles (o moles) de NaF y HF y en seguida la molaridad de cada soluto que hay en la solución después de la mezcla. Se escriben las ecuaciones apropiadas tanto de NaF como de HF que representen en términos algebraicos las concentraciones al equilibrio y se sustituyen en la expresión de K_a del HF.

▶ De manera alternativa, puede utilizarse la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH y, luego, calcular $[H_3O^+]$.

Respuesta

Cuando se mezclan dos soluciones diluidas, se considera que sus volúmenes son aditivos. El volumen de la nueva solución será de 300 mL. Al mezclar una solución de un ácido débil con una solución de su sal no se forma ninguna especie nueva. Por lo tanto, se tiene un cálculo directo del sistema amortiguador. Se calculan las milimoles (o moles) de cada compuesto y la molaridad de las especies en la nueva solución.

$$\left.\begin{array}{l} \underline{?}\ \text{mmol de NaF} = 200\ \text{mL} \times \dfrac{0.10\ \text{mmol de NaF}}{\text{mL}} = 20.\ \text{mmol de NaF} \\ \underline{?}\ \text{mmol de HF} = 100\ \text{mL} \times \dfrac{0.050\ \text{mmol de HF}}{\text{mL}} = 5.0\ \text{mmol de HF} \end{array}\right\}\ \text{en 300 mL}$$

ANALICE ¡Es importante recordar que se debe usar el volumen de la solución total de 300 mL para los cálculos en este ejemplo!

La molaridad del NaF y del HF en la solución es

$$\frac{20\ \text{mmol de NaF}}{300\ \text{mL}} = \text{NaF } 0.067\ M \quad \text{y} \quad \frac{5.0\ \text{mmol de HF}}{300\ \text{mL}} = \text{HF } 0.017\ M$$

Las ecuaciones apropiadas y la representación algebraica de las concentraciones son

$$\begin{array}{lcccc} NaF & & \longrightarrow & Na^+ & + & F^- \\ 0.067\ M & & \Longrightarrow & 0.067\ M & & 0.067\ M \\ HF & + H_2O & \rightleftharpoons & H_3O^+ & + & F^- \\ (0.017 - x)\ M & & & x\ M & & x\ M \end{array}$$

$[F^-]$ total $= (0.067 + x)\ M$

Sustituyendo en la expresión de K_a del ácido fluorhídrico, se obtiene

$$K_a = \frac{[H_3O^+][F^-]}{[HF]} = \frac{(x)(0.067 + x)}{(0.017 - x)} = 7.2 \times 10^{-4}$$

¿Puede suponerse que x es insignificante comparado con 0.067 y 0.017 en esta expresión? Cuando se presenten dudas, se resuelve la ecuación usando el supuesto simplificado. Entonces se decide si la suposición fue válida. Suponga que $(0.067 + x) \approx 0.067$ y que $(0.017 - x)$ ≈ 0.017.

$$\frac{0.067x}{0.017} = 7.2 \times 10^{-4} \quad ; \quad x = 1.8 \times 10^{-4}\ M = [H_3O^+]$$

$$pH = 3.74 \text{ (la suposición es válida)}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 36.

▶ Mediante la ecuación de Henderson-Hasselbalch, se obtiene

$$pH = -\log(7.2 \times 10^{-4}) + \log\frac{0.067}{0.017}$$

$$pH = 3.14 + 0.596 = 3.74$$

Es común que se requiera una solución de un pH dado. Una manera de preparar esta solución es agregar una sal de una base débil (o ácido débil) a una solución de la base débil (o del ácido débil).

Ejemplo 19.6 Preparación de un amortiguador por adición de una sal

Se tiene una solución de NH_3 acuoso 0.10 M. Calcule *a*) la cantidad de moles y *b*) la cantidad de gramos de NH_4Cl que deben agregarse a 500 mL de esta solución para obtener una solución amortiguadora de pH = 9.15. Ignore el cambio de volumen por la adición de NH_4Cl sólido.

Estrategia

Mediante el procedimiento acostumbrado, el pH dado se convierte en la $[OH^-]$ deseada. Se escriben las ecuaciones apropiadas de las reacciones del NH_4Cl y del NH_3 y se representan las concentraciones al equilibrio. A continuación, se hace la sustitución en la expresión de K_b y se despeja la concentración de NH_4Cl que se requiere. Esto permite calcular la cantidad de NH_4Cl sólido que se va a agregar.

Respuesta

***a*)** Como el pH deseado es igual a 9.15, pOH = 14.00 − 9.15 = 4.85. Por lo tanto, $[OH^-] = 10^{-pOH} = 10^{-4.85} = 1.4 \times 10^{-5}\ M$ OH^- que se desea. Sea x mol/L la molaridad necesaria del NH_4Cl. Como $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5}\ M$, ésta debe ser la $[OH^-]$ que produzca la ionización del NH_3. A continuación se escriben las ecuaciones y la representación de las concentraciones al equilibrio.

$$\begin{array}{lcccccc} & & NH_4Cl & \xrightarrow{100\%} & NH_4^+ & + & Cl^- \\ & & x\ M & \Longrightarrow & x\ M & & x\ M \\ NH_3 & + & H_2O & \rightleftharpoons & NH_4^+ & + & OH^- \\ (0.10 - 1.4 \times 10^{-5})\ M & & & & 1.4 \times 10^{-5}\ M & & 1.4 \times 10^{-5}\ M \end{array}$$

$[NH_4^+]$ Total $= (x + 1.4 \times 10^{-5})\ M$

La sustitución en la expresión de K_b del amoniaco acuoso produce

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x + 1.4 \times 10^{-5})(1.4 \times 10^{-5})}{(0.10 - 1.4 \times 10^{-5})}$$

El NH_4Cl está disociado por completo, de modo que $x \gg 1.4 \times 10^{-5}$. Por lo tanto, $(x + 1.4 \times 10^{-5}) \approx x$.

$$\frac{(x)(1.4 \times 10^{-5})}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5} \quad ; \quad x = 0.13\ M = [NH_4^+] = M_{NH_4Cl}$$

Ahora se calculan las moles de NH_4Cl que deben agregarse para preparar 500 mL (0.500 L) de solución amortiguadora.

$$\underline{?}\text{ mol de } NH_4Cl = 0.500 \text{ L} \times \frac{0.13 \text{ mol de } NH_4Cl}{\text{L}} = \boxed{0.065 \text{ mol de } NH_4Cl}$$

b) $$\underline{?}\text{ g de } NH_4Cl = 0.065 \text{ mol} \times \frac{53.5 \text{ g de } NH_4Cl}{\text{mol de } NH_4Cl} = \boxed{3.5 \text{ g de } NH_4Cl}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 39.

ANALICE

Aquí, x no representa un *cambio* de concentración, sino más bien la concentración inicial de NH_4Cl. No suponemos que $x \ll 1.4 \times 10^{-5}$, sino lo contrario.

▶ El ejemplo 19.6 se puede resolver usando la forma base/sal de la ecuación Henderson-Hasselbalch como sigue:

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$$

$$4.85 = -\log(1.8 \times 10^{-5}) + \log \frac{[\text{ácido conjugado}]}{0.10}$$

$$4.85 = 4.74 + \log[\text{ácido conjugado}] - (-1.00)$$

$$[\text{ácido conjugado}] = 0.13\ M = [NH_4^+]$$

A En un matraz volumétrico de 500 mL se colocan 3.5 gramos de NH_4Cl.

B Se disuelven con un poco de la solución de NH_3 0.10 *M*.

C A continuación se diluye a 500 mL con solución de NH_3 0.10 *M*.

D Cuando se añade un indicador universal, el color verde muestra que la solución amortiguadora tiene un pH menor que la solución original de NH_3 (*azul*).

Preparación de la solución amortiguadora del ejemplo 19.6.

Para calcular el pH de soluciones amortiguadoras, se han utilizado las expresiones de K_a o K_b o bien la ecuación de Henderson-Hasselbalch en su forma de ácido-sal o base-sal. Cualquiera de estos cálculos comprende una *relación* de concentraciones, por ejemplo, $\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$. Aunque la relación se escribe en términos de molaridad, no siempre es necesario utilizar concentraciones en el cálculo. Ambos reactivos están presentes en una solución amortiguadora *única*; por lo tanto, el volumen de solución se cancela por la relación de molaridad. Por ejemplo:

$$\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]} = \frac{\dfrac{\text{mol de base conjugada}}{\text{L de soln}}}{\dfrac{\text{mol de ácido}}{\text{L de soln}}} = \frac{\text{mol de base conjugada}}{\text{mol de ácido}}$$

Por lo tanto, puede verse que, en la ecuación de Henderson-Hasselbalch, una relación de molaridad puede tratarse como una relación de moles (o milimoles). Se llega a una conclusión semejante de la versión base-sal de la ecuación de Henderson-Hasselbalch o de las expresiones de K_a o K_b que se utilizaron en los cálculos previos de amortiguadores.

Por lo tanto, la ecuación de Henderson-Hasselbalch para los amortiguadores se puede escribir de las siguientes formas:

Para un amortiguador ácido/sal: $$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mol de base conjugada}}{\text{mol de ácido}} = \text{p}K_a + \log \frac{\text{mmol de base conjugada}}{\text{mmol de ácido}}$$

Para un amortiguador base/sal: $$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log \frac{\text{mol de ácido conjugado}}{\text{mol de base}} = \text{p}K_b + \log \frac{\text{mmol de ácido conjugado}}{\text{mmol de base}}$$

QUÍMICA APLICADA

La versatilidad de los carbonatos

Los carbonatos reaccionan con ácidos para producir dióxido de carbono. Esta propiedad de los carbonatos se ha explotado de muchas maneras, serias y divertidas.

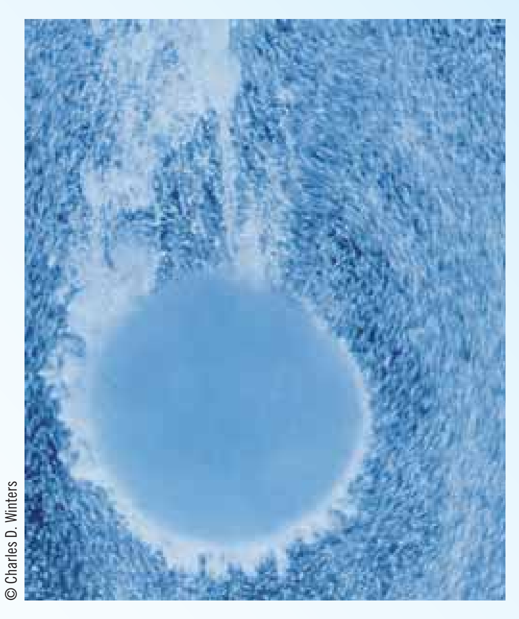
Una de las aplicaciones más vertiginosas de este comportamiento de los carbonatos es en la goma de mascar Mad Dawg, la cual forma espuma y fue desarrollada a inicio de la década de 1990. Si se masca una pieza de esta goma, se produce gran cantidad de espuma, de modo que es difícil mantener la espuma colorida dentro de la boca. La espuma comienza a formarse cuando los dientes mezclan la saliva con los ingredientes de la goma (carbonato ácido de sodio, ácido cítrico, ácido málico, colorante de alimentos y saborizante).

¿Cómo se genera esta espuma? Cuando los ácidos cítrico y málico se disuelven en la saliva, producen iones hidrógeno que causan la descomposición del carbonato ácido de sodio (bicarbonato de sodio) para producir dióxido de carbono, un gas. Estas burbujas de dióxido de carbono producen la espuma. Se forma gran cantidad de espuma debido a que el sabor acre de los ácidos cítrico y málico estimula la salivación.

Una receta médica común de una combinación semejante de ingredientes se encuentra en las tabletas de Alka Seltzer; éstas contienen carbonato ácido de sodio, ácido cítrico y aspirina. El ácido y el carbonato reaccionan en agua para formar dióxido de carbono, el cual da el ruido sibilante conocido del Alka Seltzer.

Los maquillistas profesionales agregan bicarbonato de sodio a los cosméticos para producir maquillajes que simulen la carne viva de un monstruo. Cuando el héroe arroja ácido (en realidad vinagre, una solución diluida de ácido acético) a la cara del monstruo, el ácido acético reacciona con el carbonato ácido de sodio para generar las desagradables escenas de descarnado de la piel que se pueden observar en las películas de horror. La capacidad del bicarbonato de sodio para formar dióxido de carbono deleita a niños de todas las edades, ya que crea monstruos en las películas.

En muchos de los primeros extintores de incendios se utilizó la reacción del carbonato ácido de sodio con ácidos. Un cilindro metálico se llenaba con una solución de carbonato ácido de sodio y agua; arriba de la capa de agua se colocaba un recipiente con ácido sulfúrico. Al invertir el extintor, éste se activaba causando el derrame del ácido en la solución de carbonato. La presión que causaba el dióxido de carbono que se generaba impulsaba la salida de líquido por una manguera pequeña.



Alka Seltzer®

Los fuegos de las estufas de las cocinas suelen extinguirse arrojando bicarbonato de sodio sobre la llama. Cuando se calientan, los carbonatos se descomponen dando dióxido de carbono, el cual sofoca el fuego privándolo de oxígeno.

Los cocineros suelen utilizar la naturaleza sensible de los carbonatos para probar la efectividad de un paquete de polvo para hornear (bicarbonato de sodio). La adición de agua hirviente sobre un poco del polvo para hornear provoca un burbujeo activo. Un burbujeo menos activo significa que el polvo para hornear difícilmente funcionará bien en una receta que debe ser horneada.

Ronald DeLorenzo

Preparación de amortiguadores por neutralización parcial

En la práctica, un método común para preparar una solución amortiguadora se realiza mediante neutralización *parcial* de una solución de un ácido débil por adición de una solución de una base fuerte. Por ejemplo,

$$\text{HA} + \text{NaOH} \longrightarrow \text{NaA} + \text{H}_2\text{O} \qquad (\textit{parcial})$$

Si una cantidad apreciable de ácido débil queda sin neutralizar, entonces esta solución contiene una concentración importante de un *ácido débil* y *su base conjugada*, exactamente como si se hubiera agregado la sal de otra solución; por lo tanto, ésta es una solución amortiguadora. En el ejemplo 19.7 se ilustra la preparación de un amortiguador por este método.

Ejemplo 19.7 Preparación de un amortiguador por neutralización parcial

Calcule el pH de una solución que se obtiene al mezclar 400 mL de solución de ácido acético 0.200 *M* y 100 mL de solución de hidróxido de sodio 0.300 *M*.

Estrategia

El hidróxido de sodio, NaOH, es una base fuerte, de modo que reacciona con el ácido acético, CH_3COOH, para producir acetato de sodio, $NaCH_3COO$. Si sigue estando presente una cantidad apreciable de ácido acético luego de que el hidróxido de sodio reacciona, el exceso de ácido acético y la solución de acetato de sodio recién formada constituyen una solución amortiguadora.

Respuesta

Primero se calcula qué tanto del ácido débil quedó neutralizado. Las milimoles de CH_3COOH y NaOH que se mezclaron se calculan como sigue

$$\text{mmol de } CH_3COOH = (0.200 \text{ mmol/mL}) \times 400. \text{ mL} = 80.0 \text{ mmol}$$

$$\text{mmol de NaOH} = (0.300 \text{ mmol/mL}) \times 100. \text{ mL} = 30.0 \text{ mmol}$$

No hay NaOH suficiente para neutralizar todo el CH_3COOH, de modo que el NaOH es el *reactivo limitante*.

	NaOH	+ CH_3COOH	⟶	$NaCH_3COO$	+ H_2O
inicio	30.0 mmol	80.0 mmol		0	—
cambio	−30.0 mmol	−30.0 mmol		+30.0 mmol	—
después de la rxn	0.0 mmol	50.0 mmol		30.0 mmol	

Como el $NaCH_3COO$ es una sal soluble, aporta 30.0 mmol de CH_3COO^- a la solución. Esta solución contiene una cantidad significativa de CH_3COOH sin neutralizar *y* una cantidad importante de su base conjugada, CH_3COO^-. Con esto se identifica una solución amortiguadora, así que se utiliza la ecuación de Henderson-Hasselbalch para calcular el pH.

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{\text{mmol de base conjugada}}{\text{mmol de ácido}} = \text{p}K_a + \log\frac{\text{mmol de } CH_3COO}{\text{mmol de } CH_3COOH}$$

$$= 4.74 + \log\frac{30.0}{50.0} = 4.74 + \log(0.600) = 4.74 + (-0.222)$$

$$= 4.52$$

Ahora debe resolver los ejercicios 54b a 54f.

▶ Se proporcionan las cantidades de *ambos* reactivos; por lo tanto, es posible percatarse que esto es un problema de *reactivo limitante*. Revise la sección 3.3.

▶ Recuerde que *M* es igual a moles por litro o milimoles por mililitro.

▶ Este problema podría haberse resuelto usando la expresión de K_a como se hizo en el ejemplo 19.5.

Soluciones amortiguadoras más complejas

Los sistemas vivos dependen de los amortiguadores para el control del pH; la mayoría de estos son amortiguadores complejos que contienen una mezcla de diversos ácidos y bases. Los amortiguadores se pueden formar a partir de ácidos/bases débiles y las sales de *otros* ácidos/bases débiles. Por ejemplo, podríamos hacer un amortiguador ácido a partir de ácido acético y bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$, una sal del ácido carbónico, ácido débil). O bien, se podría obtener un amortiguador básico de NH_3 y $NH_2(CH_3)_2Br$ (sal de la base débil dimetilamina, $HN(CH_3)_2$). Sin embargo, es más difícil calcular el pH u otros valores de concentración de estos sistemas de amortiguadores mixtos. Se ha limitado la discusión, así como los ejemplos detallados de amortiguadores que contienen un ácido/base débil y la sal del *mismo* ácido/base.

19.4 Indicadores ácido-base

En la sección 11.2 se describieron las titulaciones ácido-base y el uso de indicadores para señalar cuándo detener una titulación. La detección del punto final de una titulación ácido-base sólo es uno de los usos importantes de los indicadores.

Un **indicador** es un colorante orgánico; su color depende de la concentración de iones H_3O^+, o pH, de la solución. Por el color que exhibe un indicador, "indica" la acidez o basicidad de la solución. En la figura 19.1 se muestran soluciones que contienen tres indicadores comunes en solución en el intervalo de pH de 3 a 11. Estudie con detenimiento la figura 19.1 y su leyenda.

▶ La fenolftaleína fue el componente activo del laxante Ex-Lax.

© James W. Morgenthaler

El indicador azul de bromotimol es amarillo en soluciones ácidas y azul en soluciones básicas.

Los primeros indicadores que se utilizaron fueron colorantes vegetales. El tornasol es un ejemplo conocido. Casi todos los indicadores que se emplean en el laboratorio en la actualidad son compuestos sintéticos; esto es, los químicos los han preparado en el laboratorio. La fenolftaleína es el indicador ácido-base más común. Es incolora en soluciones cuyo pH es menor que 8($[H_3O^+] > 10^{-8}$ *M*) y cambia a rosa brillante cuando el pH se acerca a 10.

Muchos indicadores ácido-base son ácidos orgánicos débiles, HIn, donde "In" representa varios grupos orgánicos complejos. El azul de bromotimol es uno de estos. Su constante de ionización es de 7.9×10^{-8}. Su ionización en solución acuosa diluida y su expresión de la constante de ionización pueden representarse como sigue

$$\underset{\substack{\text{color 1}\\\text{amarillo}}}{HIn} + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + \underset{\substack{\text{color 2}\\\text{azul}}}{In^-} \qquad K_a = \frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = 7.9 \times 10^{-8}$$

color 1 amarillo ← a partir del azul de bromotimol → color 2 azul

HIn representa moléculas de ácido no ionizadas e In^- representa al anión (base conjugada) del HIn. La característica esencial de un indicador ácido-base es que HI e In^- *deben* tener colores completamente distintos. La cantidad relativa de las dos especies determina el color de la solución. La adición de ácido favorece la reacción hacia la izquierda y produce más moléculas de HIn (color 1). La adición de una base favorece la reacción hacia la derecha y produce más iones In^- (color 2). La expresión de la constante de ionización puede reordenarse de la manera siguiente.

$$\frac{[H_3O^+][In^-]}{[HIn]} = K_a \quad \text{por lo tanto,} \quad \frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{K_a}{[H_3O^+]}$$

Con esto se demuestra de manera contundente que la relación $[In^-]/[HIn]$ depende de $[H_3O^+]$ (o del pH) y del valor de K_a del indicador. Como regla práctica, cuando $[In^-]/[HIn] \geq 10$ se observa el color 2; por el contrario, cuando $[In^-]/[HIn] \leq \frac{1}{10}$ se observa el color 1 (el color del HIn).

Los *indicadores universales* son mezclas de varios indicadores ácido-base que exhiben un intervalo continuo de colores en un intervalo amplio de valores de pH. En la figura 18.2 se muestran soluciones concentradas de un indicador universal en recipientes planos y por esto los colores son muy intensos. El jugo de col morada (púrpura) es un indicador universal (figura 19.2).

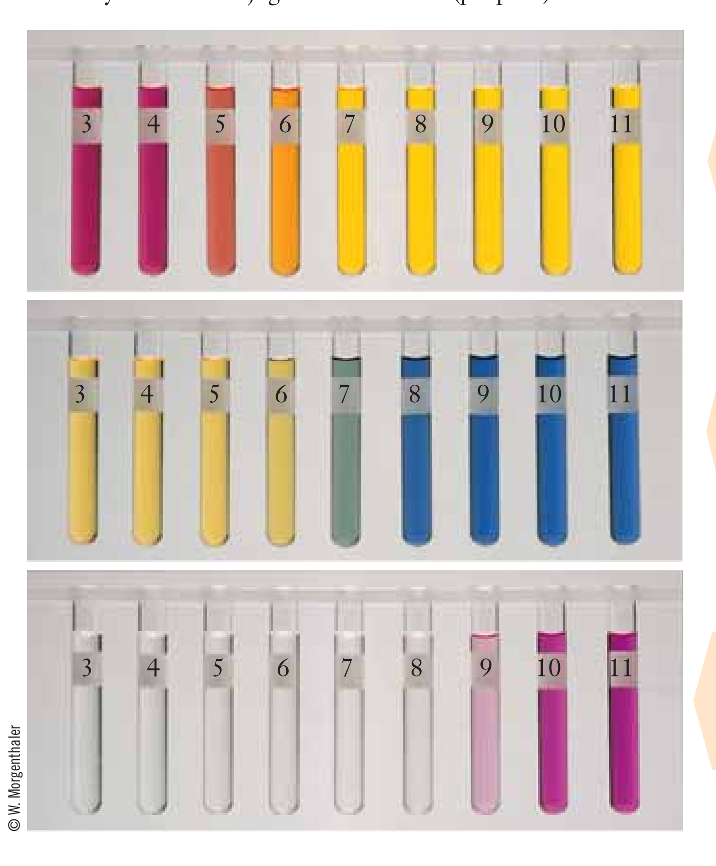


Figura 19.1 Tres indicadores comunes en soluciones que abarcan el intervalo de pH de 3 a 11 (números negros).

A El rojo de metilo es rojo a pH 4 y menor; éste es amarillo a pH 7 y mayor. Entre pH 4 y pH 7 cambia de rojo a rojo naranja (canela) a amarillo.

B El azul de bromotimol es amarillo a pH 6 o menor, es azul a pH 8 y mayor. Entre pH 6 y 8 cambia suavemente de amarillo, pasando por verde, hasta llegar a azul.

C La fenolftaleína es incolora debajo de pH 8 y rosa brillante arriba de pH 10. Vira con suavidad de incolora a rosa brillante en el intervalo de pH de 8 a 10.

Un uso importante de los indicadores universales se da en los diversos tipos de papel indicador comercial, que son tiras cortas de papel impregnadas con soluciones de indicadores universales. Una tira del papel se introduce en una solución dada, y el color del indicador del papel indica el pH de la solución. En las fotografías de la página 717 se ilustra el uso de indicadores universales para calcular el pH. En las secciones 19.5 y 19.6 se describirá con más detalle el uso de los indicadores en las titulaciones.

© Petr Kratochvil/Shutterstock.com

El pigmento antocianina que se encuentra en diversas plantas (véase la fotografía del geranio al inicio de este capítulo) es un indicador ácido-base natural. Existen más de 400 moléculas orgánicas que pertenecen a la familia de la antocianina. Muchos de los alimentos rojos o púrpuras, como la mora azul, frambuesa y uva contienen antocianina. Algunas de estas antocianinas actúan también como antioxidantes benéficos en las dietas. Los antioxidantes ayudan a proteger a las células vivas de los efectos dañinos de los radicales libres e inhiben el crecimiento premaligno de algunas células cancerosas.

Curvas de titulación

19.5 Curvas de titulación ácido fuerte/base fuerte

Una **curva de titulación** es una gráfica de pH en función de la cantidad (en general, volumen) de ácido o base que se agrega. Dicha curva exhibe de manera gráfica el cambio de pH conforme se va agregando ácido o base a una solución y muestra cómo cambia el pH durante el curso de la titulación.

El **punto de equivalencia** es el punto en el que han reaccionado cantidades de ácido y base químicamente equivalentes. El punto en el que cambia el color de un indicador en una titulación se conoce con el nombre de **punto final**. Éste se determina mediante el valor de K_a del indicador (sección 19.4). En la tabla 19.4 se muestran unos cuantos indicadores ácido-base y los intervalos de pH en los que ocurre el cambio de color. De ordinario, el cambio de color tiene lugar en un intervalo 1.5 a 2.0 unidades de pH.

Idealmente, en una titulación, el punto final y el punto de equivalencia deben coincidir.

En la práctica, se procura seleccionar un indicador cuyo intervalo de cambio de color incluya el punto de equivalencia. Se emplean los mismos procedimientos tanto en la valoración como en el análisis a fin de reducir al mínimo cualquier error que resulte de una diferencia entre el punto final y el punto de equivalencia.

© Charles Steele

Figura 19.2 El jugo de la col morada (púrpura) es un indicador de procedencia natural. De izquierda a derecha, son soluciones de pH 1, 4, 7, 10 y 13.

Resulta conveniente repasar la sección 11.2 antes de considerar la titulación de 100.0 mL de solución de HCl 0.100 *M* con una solución de NaOH 0.100 *M*. Se sabe que el HCl y el NaOH reaccionan en proporción de 1:1. Se calculará el pH de la solución en varias etapas conforme se vaya agregando NaOH.

▶ Por lo general, las titulaciones se hacen con buretas de 50 mL o más pequeñas. En este ejemplo se utilizó una muestra de 100 mL de solución para simplificar la aritmética.

▶ Si se prefiere, estos cálculos pueden efectuarse con moles y litros en lugar de milimoles y mililitros

1. Antes de agregar NaOH a la solución de HCl 0.100 *M*:

$$HCl + H_2O \xrightarrow{100\%} H_3O^+ + Cl^-$$

$$[H_3O^+] = 0.100\ M \quad \text{por lo tanto,} \quad pH = 1.00$$

El pH sólo depende de la concentración inicial del ácido fuerte.

2. Luego de haber agregado 20.0 mL de NaOH 0.100 *M*:

	HCl	+ NaOH	⟶ NaCl	+ H_2O
inicio	10.0 mmol	2.0 mmol	0 mmol	
cambio	−2.0 mmol	−2.0 mmol	+2.0 mmol	
después de la rxn	8.0 mmol	0 mmol	2.0 mmol	

La concentración de HCl que no ha reaccionado en el volumen total de 120. mL es de

$$M_{HCl} = \frac{8.00 \text{ mmol de HCl}}{120. \text{ mL}} = \text{HCl } 0.067\ M$$

$$[H_3O^+] = 6.7 \times 10^{-2}\ M \text{ por lo tanto, } pH = 1.17$$

El pH depende de la cantidad de ácido fuerte que aún no se neutraliza.

3. Luego de agregar 50.0 mL de NaOH 0.100 *M* (punto medio de la titulación):

	HCl	+ NaOH	⟶ NaCl	+ H_2O
inicio	10.0 mmol	5.0 mmol	0 mmol	
cambio	−5.0 mmol	−5.0 mmol	+5.0 mmol	
después de la rxn	5.0 mmol	0 mmol	5.0 mmol	

Tabla 19.4 Intervalo y cambio de color de algunos indicadores ácido-base comunes

Indicadores	Escala de pH (1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13)
naranja de metilo	rojo ⟷ amarillo
rojo de metilo	rojo ⟷ amarillo
azul de bromotimol	amarillo ⟷ azul
rojo neutro	rojo ⟷ amarillo
fenolftaleína	incolora ⟷ rosa brillante — incolora más allá de 13.0

© Charles D. Winters

Algunos productos de uso doméstico. Cada solución contiene algunas gotas de indicador universal. El color amarillo o rojo indica un pH menor que 7. El color verde o morado indica un pH mayor que 7.

$$M_{HCl} = \frac{5.00 \text{ mmol de HCl}}{150 \text{ mL}} = 0.033\ M \text{ HCl}$$

$$[H_3O^+] = 3.3 \times 10^{-2}\ M \quad \text{por lo tanto,} \quad pH = 1.48$$

El pH depende de la cantidad de ácido fuerte que no se ha neutralizado.

4. Después de añadir 100. mL de solución de NaOH 0.100 *M*

	HCl	+ NaOH	⟶ NaCl	+ H_2O
inicio	10.0 mmol	10.0 mmol	0 mmol	
cambio	−10.0 mmol	−10.0 mmol	+10.0 mmol	
después de la rxn	0 mmol	0 mmol	10.0 mmol	

Ya se agregó bastante NaOH para neutralizar el HCl exactamente; *por lo tanto, éste es el punto de equivalencia. Un ácido fuerte y una base fuerte reaccionan para dar una solución de una sal neutra*, de modo que el **pH = 7.00.**

5. Después de agregar 110.0 mL de solución de NaOH 0.100 *M*:

	HCl	+ NaOH	⟶ NaCl	+ H_2O
inicio	10.0 mmol	11.0 mmol	0 mmol	
cambio	−10.0 mmol	−10.0 mmol	+10.0 mmol	
después de la rxn	0 mmol	1.0 mmol	10.0 mmol	

▶ Las sales de base fuerte/ácido fuerte no experimentan hidrólisis (sección 18.7).

El exceso de NaOH determina el pH.

$$M_{NaOH} = \frac{1.0 \text{ mmol de NaOH}}{210 \text{ mL}} = \text{NaOH } 0.0048\ M$$

$$[OH^-] = 4.8 \times 10^{-3}\ M \quad \text{por lo tanto,} \quad pOH = 2.32 \quad \text{y} \quad pH = 11.68$$

Después del punto de equivalencia, el pH sólo depende de la concentración del exceso de base fuerte.

En la tabla 19.5 se muestran los datos de la titulación de 100.0 mL de HCl 0.100 *M* con solución de NaOH 0.100 *M*. Se incluyeron unos puntos más para mostrar mejor la forma de la curva. Estos datos se trazaron en la figura 19.3a. Esta curva de titulación tiene un "segmento vertical" largo en el cual el pH cambia con mucha rapidez por adición de cantidades muy pequeñas de base. El pH cambia con mucha nitidez de 3.60 (99.5 mL de NaOH agregados) a 10.40 (100.5 mL de NaOH agregados) en la vecindad del punto de equivalencia (100.0 mL de NaOH agregados). El punto medio del segmento vertical (pH = 7.00) es el punto de equivalencia.

En este tipo de titulación hay cuatro tipos de cálculos diferentes en las cuatro regiones de las curvas de titulación.

1. Antes de agregar la base fuerte, el pH depende sólo del ácido fuerte.
2. Después de agregar algo de base fuerte, pero antes del punto de equivalencia, el ácido fuerte que va quedando (exceso) determina el pH.
3. En el punto de equivalencia, la solución es neutra porque sólo contiene la sal de base fuerte/ácido fuerte (que no se hidroliza).
4. Luego del punto de equivalencia, el exceso de base fuerte determina el pH.

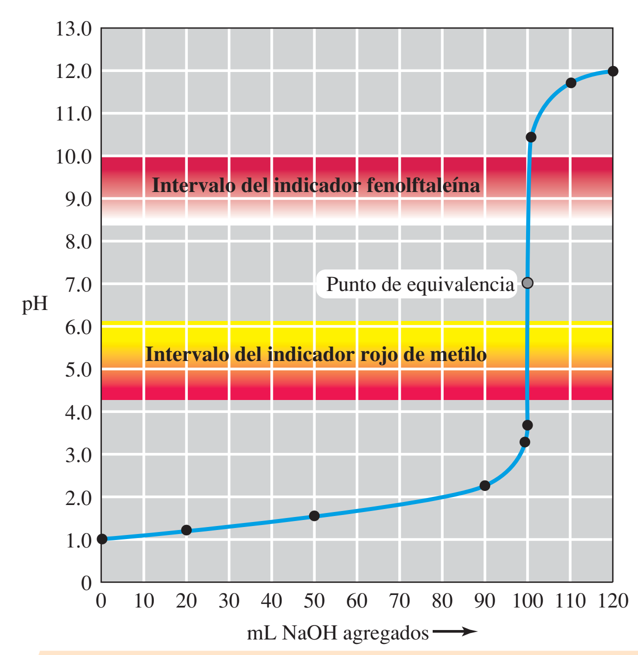
A Solución ácida justo antes de que el cambio de color ocurra; el indicador es amarillo.

B Solución después de que se añadieron varias *gotas pequeñas* de NaOH. Ahora la solución es básica y por ello el indicador es azul. El punto de equivalencia ocurre a un pH = 7, el cual es la mitad del cambio de color del indicador azul del bromotimol (tabla 19.4). Existe un gran cambio en el pH (3.76 a 8.65 para esta solución) justo alrededor del punto de equivalencia para titulaciones de ácido fuerte/base fuerte.

Titulación de HCl 0.100 *M* con NaOH 0.100 M utilizando otro indicador, azul de bromotimol.

Tabla 19.5 Datos de titulación de 100.0 mL de HCl 0.100 *M* en función de NaOH

mL de NaOH 0.100 *M* agregados	mmol de NaOH agregados	mmol de ácido o base en exceso	pH
0.0	0.00	10.0 H_3O^+	1.00
20.0	2.00	8.0	1.17
50.0	5.00	5.0	1.48
90.0	9.00	1.0	2.28
99.0	9.90	0.10	3.30
99.5	9.95	0.05	3.60
100.0	10.00	0.00 (pt. eq.)	7.00
100.5	10.05	0.05 OH^-	10.40
110.0	11.00	1.00	11.68
120.0	12.00	2.00	11.96



A Curva de titulación de 100. mL de HCl 0.100 *M* con NaOH 0.100 *M*. Advierta que el segmento "vertical" de la curva es bastante largo. Las curvas de titulación de los demás ácidos y bases fuertes son idénticas a ésta *si* se utilizan las mismas concentraciones de ácidos y bases *y si* ambos son monopróticos.

B Curva de titulación de 100. mL de NaOH 0.100 *M* con HCl 0.100 *M*. Esta curva es semejante a la de la parte *a*), sólo que invertida.

Figura 19.3 Curva típica ácido fuerte/base fuerte

Idealmente, el cambio de color del indicador debe ocurrir a pH = 7.00. Sin embargo, para fines prácticos, los indicadores cuyo cambio de color tiene lugar en el intervalo de pH de 4 a 10 pueden utilizarse en la titulación de ácidos fuertes con bases fuertes debido a que el segmento vertical de la curva de titulación es bastante largo. En la figura 19.3 se muestra el intervalo del cambio de color del rojo de metilo y la fenolftaleína, dos indicadores de uso muy común. Ambos cambios de color residen en la cercanía del segmento vertical de la curva de titulación NaOH/HCl, de modo que cualquiera de los dos sería adecuado. Cuando se agrega un ácido fuerte a una solución de una base fuerte, la curva de titulación se invierte, pero sus características esenciales son iguales (figura 19.3b).

En la figura 19.3a se ve que la curva sube con lentitud antes del punto de equivalencia. Entonces sube con mucha rapidez cerca del punto de equivalencia debido a que no hay hidrólisis. La curva llega a ser casi plana luego del punto de equivalencia.

19.6 Curvas de titulación ácido débil/base fuerte

Cuando un ácido débil se titula con una base fuerte, la curva es muy distinta en dos formas importantes. *i*) La solución se encuentra amortiguada *antes* del punto de equivalencia. *ii*) Es básica *en* el punto de equivalencia debido a que las sales de ácidos débiles y bases fuertes se hidrolizan dando soluciones básicas (sección 18.8).

Como en el caso anterior, los cálculos de este tipo de titulación pueden separarse en cuatro etapas distintas, las cuales corresponden a cuatro regiones de las curvas de titulación.

1. Antes de agregar la base, el pH sólo depende del ácido débil.
2. Después de añadir algo de base, pero antes del punto de equivalencia, una serie de soluciones amortiguadoras ácido débil/sal determina el pH.
3. En el punto de equivalencia, la hidrólisis del anión del ácido débil determina el pH.
4. Luego del punto de equivalencia, el exceso de base fuerte determina el pH.

Considere la titulación de 100.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* con solución de NaOH 0.100 *M*. (El electrolito fuerte se agrega al electrolito débil.)

▶ Si aún no se conociera, se podría calcular el pH de la solución del ácido débil de la región 1 utilizando los métodos presentados en la sección 18.8.

1. Antes de agregar la base, el pH es de 2.89 (ejemplo 18.11 y tabla 18.5).
2. Tan pronto como se agrega algo de base NaOH, pero antes del punto de equivalencia, la solución se encuentra amortiguada porque contiene tanto CH_3COOH como $NaCH_3COO$ en concentración importante.

$$\underset{\text{cant. limit.}}{NaOH} + \underset{\text{exceso}}{CH_3COOH} \longrightarrow NaCH_3COO + H_2O$$

Por ejemplo, después de haber agregado 20.0 mL de solución de NaOH 0.100 *M*, se tiene

	$NaOH$	$+\ CH_3COOH$	$\longrightarrow$	$NaCH_3COO + H_2O$
inicio	2.00 mmol	10.00 mmol		0 mmol
cambio	−2.00 mmol	−2.00 mmol		+2.00 mmol
después de la rxn	0 mmol	8.00 mmol		2.00 mmol

Se ve que ésta es una solución amortiguadora, de modo que puede usarse la relación (mmol base conjugada)/(mmol ácido) de la ecuación de Henderson-Hasselbalch como se hizo en el ejemplo 19.7.

NALICE

El cálculo del pH en la región 2 se demostró en el ejemplo 19.7 para la neutralización parcial. De manera alternativa, se podría usar la expresión de K_a para estos cálculos como se realizó en el ejemplo 19.5.

$$pH = pK_a + \log\frac{\text{mmol de base conjugada}}{\text{mmol de ácido}} = pK_a + \log\frac{\text{mmol de } CH_3COO^-}{\text{mmol de } CH_3COOH}$$

$$= 4.74 + \log\frac{2.00}{8.00} = 4.74 + \log(0.250) = 4.74 + (-0.602) = 4.14$$

Luego de haber añadido algo de NaOH, la solución contiene tanto $NaCH_3COO$ como CH_3COOH y, por consiguiente, se encuentra amortiguada hasta que se llega al punto de equivalencia. Todos los puntos que anteceden al punto de equivalencia se calculan de la misma manera.

3. En el punto de equivalencia, la solución es 0.0500 *M* en $NaCH_3COO$.

	$NaOH$	$+ CH_3COOH$	$\longrightarrow$	$NaCH_3COO + H_2O$
inicio	10.0 mmol	10.0 mmol		0 mmol
cambio	−10.0 mmol	−10.0 mmol		+10.0 mmol
después de la rxn	0 mmol	0 mmol		10.0 mmol

$$M_{NaCH_3COO} = \frac{10.0 \text{ mmol de } NaCH_3COO}{200 \text{ mL}} = NaCH_3COO \text{ } 0.0500 \text{ } M$$

El pH de una solución de $NaCH_3COO$ 0.0500 *M* es de 8.72 (en el ejemplo 18.20 se muestra un cálculo semejante). La solución es claramente básica en el punto de equivalencia debido a la hidrólisis del ion acetato.

4. Luego del punto de equivalencia, la concentración del exceso de NaOH determina el pH de la solución como lo hizo en la titulación del ácido fuerte.

En la tabla 19.6 aparecen varios puntos de la curva de titulación y en la figura 19.4 se muestra la curva de titulación de 100.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* titulados con solución de NaOH 0.100 *M*. Esta curva de titulación tiene un segmento vertical corto (pH ≈ 7 a 10), de modo que muchos indicadores resultan inadecuados. La fenolftaleína es el indicador que más se usa en titulaciones de ácidos débiles con bases fuertes (consulte la tabla 19.4).

Las curvas de titulación de bases débiles con ácidos fuertes son muy parecidas a las de ácidos débiles con bases fuertes, sólo que invertidas (hay que recordar que fuerte se agrega a débil). En la figura 19.5, se muestra la curva de titulación de 100.0 mL de amoniaco acuoso 0.100 *M* titulado con solución de HCl 0.100 *M*.

▶ Justo *antes* del punto de equivalencia, la solución contiene una concentración relativamente alta de $NaCH_3COO$ y una concentración relativamente baja de CH_3COOH. Por lo tanto, se encuentra amortiguada hasta que se alcanza el punto de equivalencia. Justo *después* del punto de equivalencia, la solución contiene una concentración relativamente alta de $NaCH_3COO$ y una concentración relativamente baja de NaOH, ambos componentes básicos. En ambas regiones, los cálculos son sólo aproximaciones. Los cálculos de pH de estas regiones son demasiado complicados para discutirlos aquí.

Tabla 19.6 Datos de titulación de 100.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* con NaOH 0.100 *M*

mL de NaOH 0.100 *M* agregados		mmol de base agregada	mmol de ácido o base en exceso	pH
0.0 mL		0	10.0 CH_3COOH	2.89
20.0 mL	región amortiguada	2.00	8.0	4.14
50.0 mL	región amortiguada	5.00	5.0	4.74
74.0 mL	región amortiguada	7.50	2.50	5.22
90.0 mL	región amortiguada	9.00	1.00	5.70
95.0 mL	región amortiguada	9.50	0.10	6.02
99.0 mL	región amortiguada	9.90	0.05	6.74
100.0 mL		10.00	0 (punto de equivalencia)	8.72
101.0 mL		10.1	0.10 OH^-	10.70
110.0 mL		11.00	1.00	11.68
120.0 mL		12.00	2.00	11.96

19.7 Curvas de titulación ácido débil/base débil

En las curvas de titulación de ácidos débiles y bases débiles, los cambios de pH cerca del punto de equivalencia son demasiado graduales y resulta difícil utilizar indicadores de color. La solución se encuentra amortiguada tanto antes como después del punto de equivalencia. En la figura 19.6 se muestra la curva de titulación de 100.0 mL de CH_3COOH 0.100 *M* con NH_3 acuoso 0.100 *M*. En el punto de equivalencia, el pH puede no ser de 7.0, pues depende de qué sal ácido débil/base débil se esté formando. El cálculo de los valores de la curva de titulación ácido débil/base débil (salvo el del pH inicial) están fuera del ámbito de este libro.

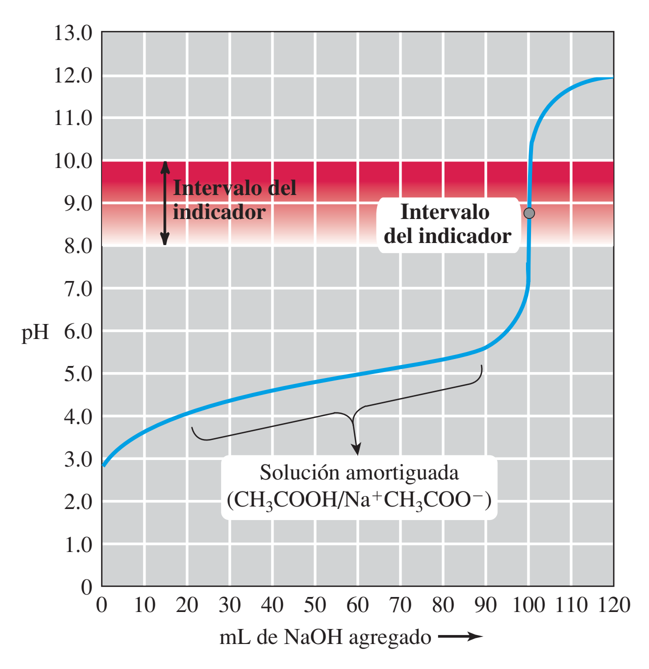


Figura 19.4 Curva de titulación de 100 mL de CH3COOH 0.100 *M* con NaOH 0.100 *M*. El segmento vertical de esta curva es mucho más corto que el de la figura 19.3 debido a que la solución se encuentra amortiguada antes del punto de equivalencia. Resulta obvio que el indicador rojo de metilo no es apropiado porque cambia en el intervalo de pH de 4.5 a 6.4.

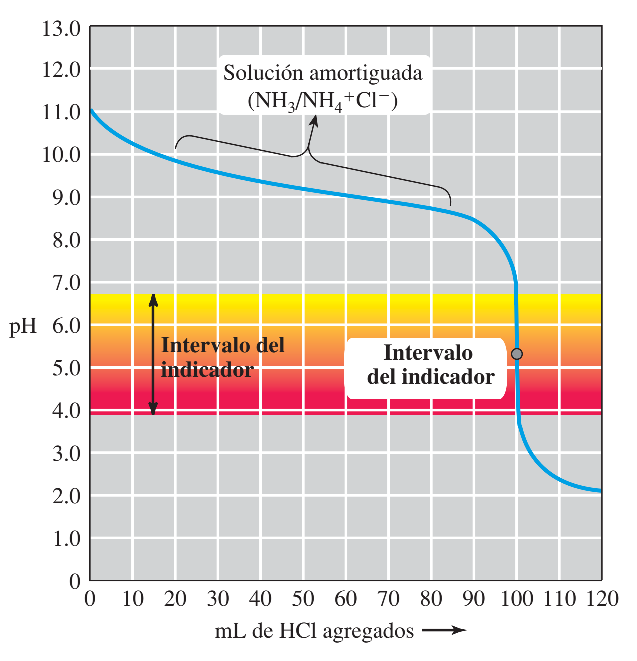


Figura 19.5 Curva de titulación de 100 mL de amoniaco acuoso 0.100 *M* con HCl 0.100 *M*. El segmento vertical de la curva es relativamente corto debido a que la solución se encuentra amortiguada antes del punto de equivalencia. La curva se asemeja bastante a la de la figura 19.4, sólo que invertida. En esta titulación no debe usarse el indicador fenolftaleína pues cambia de color en el intervalo de pH de 8.0 a 10.0.

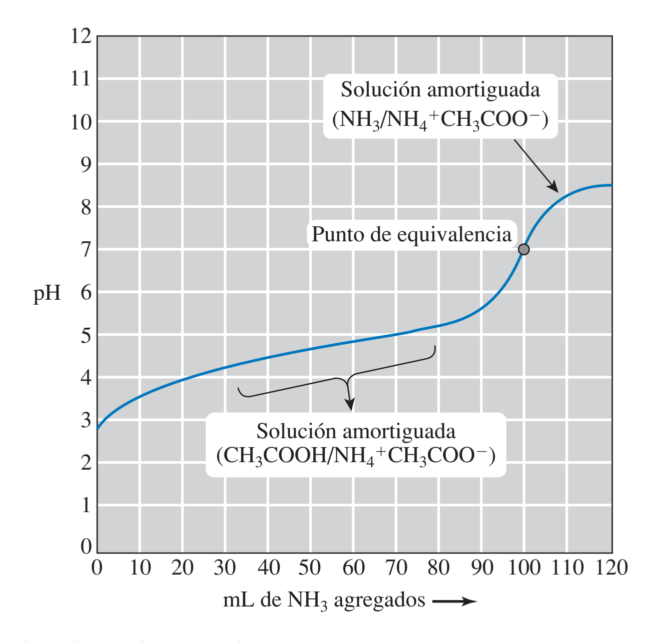


Figura 19.6 Curva de titulación de 100 mL de CH3COOH 0.100 *M* con amoniaco acuoso 0.100 *M*. En el punto de equivalencia de *esta* titulación ácido débil/base débil, el pH es de 7.0. Sin embargo, esto no se cumple en todas las combinaciones de este tipo (consulte la sección 18.10). Como la solución se encuentra amortiguada antes y después del punto de equivalencia, el pH cambia en forma muy gradual cerca del punto de equivalencia. Los indicadores de color no pueden usarse en estas titulaciones. En su lugar, pueden usarse métodos físicos como los de medición de conductividad para detectar el punto final.

Sugerencia para resolver problemas Curvas de titulación

Una curva de titulación puede considerarse en cuatro partes.

1. **Solución inicial** (antes de agregar el titulante).
2. **Región antes del punto de equivalencia**. Puede estar o no amortiguada. La solución se encuentra amortiguada en esta región si la sustancia que se está titulando es un ácido débil o base débil. Un amortiguador 1:1 se crea a *medio* camino del punto de equivalencia. En este punto medio de una titulación ácido débil/base fuerte, el pK_a del ácido débil es igual al pH observado. En el punto medio de una titulación base débil/ácido fuerte, el pK_b de la base débil es igual al pOH observado (o 14, pH observado).
3. **Punto de equivalencia.** Su posición depende de la concentración de las soluciones de ácido y base; su pH depende de la fuerza del ácido y base.
4. **Región más allá del punto de equivalencia.** Ésta llega a ser casi plana a medida que se agregue más exceso de reactivo (titulante). Por lo general, se calculan uno o dos puntos en esta región.

Si se identifican las cuatro regiones de una curva de titulación podrá decidirse qué tipo de cálculo deberá efectuarse.

19.8 Resumen de cálculos ácido-base

En este capítulo y en el anterior se estudiaron varios tipos diferentes de soluciones ácidas o alcalinas. En la tabla 19.7 se compendian todos esos tipos diferentes de soluciones.

Tabla 19.7 Repaso del pH de soluciones acuosas

Tipo de solución ac.	Ejemplo(s)	Química que resulta o tipo de solución: cálculo	Sección
Ácido fuerte (representado como HX)	HNO_3 o HCl	*Ionización completa*; la reacción es completa para formar H_3O^+ $HX + H_2O \longrightarrow H_3O^+ + X^-$	18.1
Base fuerte [representada como MOH o $M(OH)_2$]	NaOH o $Ba(OH)_2$	*Ionización completa*; la reacción es completa para formar OH^- $MOH \longrightarrow M^+ + OH^-$ $M(OH)_2 \longrightarrow M^{2+} + 2OH^-$	18.1
Ácido débil (representado como HA)	CH_3COOH HCN	*Ionización parcial*: $HA + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^-$ Debe despejarse el ácido de la expresión de equilibrio que comprende K_a, usando las concentraciones al *equilibrio*: $K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$	18.4
Base débil (representada como B)	NH_3	*Ionización parcial*: $B + H_2O \rightleftharpoons BH^+ + OH^-$ Debe despejarse la base de la expresión de equilibrio que comprende K_b, usando las concentraciones al *equilibrio*: $K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$	18.4
Sal de *base fuerte* y *ácido fuerte* (representada como MX)	$NaNO_3$ (sal de NaOH y HNO_3)	No se hidroliza; *solución neutra*	18.7
Sal de *base fuerte* y *ácido débil* (representada como MA)	NaCN (sal de NaOH y HCN)	*Hidrólisis de la base conjugada* (A^-) del ácido débil solución básica $A^- + H_2O \rightleftharpoons HA + OH^-$ Despejar A^- del equilibrio de la base débil, usando $K_{b\ de\ A^-} = \frac{K_w}{K_{a\ de\ HA}}$	18.8

(*continúa*)

Tabla 19.7 (*continuación*) Repaso del pH de soluciones acuosas

Tipo de solución ac.	Ejemplo(s)	Química que resulta o tipo de solución: cálculo	Sección
Sal de *base débil* y *ácido fuerte* (representada como BHX)	NH_4NO_3 (sal de NH_3 y HNO_3)	*Hidrólisis* del ácido conjugado (BH^+) de la *base débil* ⇒ solución *ácida* $BH^+ + H_2O \rightleftharpoons B + H_3O^+$ *Despejar* BH^+ del equilibrio del ácido débil, usando $K_{a\ de\ BH^+} = \frac{K_w}{K_{b\ de\ B}}$	18.9
Sal de *base débil* y *ácido débil* (representada como BHA)	NH_4CN (sal de NH_3 y HCN)	*Hidrólisis* de la base conjugada (A^-) del *ácido débil* ⇒ solución *básica* e *hidrólisis del ácido conjugado* (BH^+) de la *base débil* ⇒ solución *ácida*. Esta solución puede ser *ácida*, *neutra o básica*, dependiendo de qué hidrólisis ocurra en mayor grado. Usar los valores de K_a y K_b de las *reacciones de hidrólisis* para decir cuál ion es el factor dominante. (No se hicieron cálculos de este tipo de sal).	18.10
Ácido débil y sal de su base conjugada (representada como HA y MA)	CH_3COOH + $NaCH_3COO$ (o el producto de la neutralización parcial de una titulación de un *ácido débil* con una *base fuerte*)	La sal se ioniza por completo; $MA \longrightarrow M^+ + A^+$ La mezcla del ácido débil (HA) y de su base conjugada (A^-) en concentraciones significativas produce un *amortiguador*. Use la ecuación de Henderson-Hasselbalch para el amortiguador ácido-sal (con concentraciones iniciales o proporción molar): $pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$	19.1, 19.2, 19.3
Base débil y sal de su ácido conjugado (representada como B y BHX)	$NH_3 + NH_4Cl$ (o el producto de la neutralización parcial de una titulación de una *base débil con un ácido fuerte*)	*La sal se ioniza* por completo; $NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$ La mezcla de la base débil (NH_3) y de su ácido conjugado (NH_4^+) en concentraciones significativas produce un *amortiguador*. Use la ecuación de Henderson-Hasselbalch para el amortiguador base-sal (con concentraciones iniciales o proporción molar): $pOH = pK_b + \log\frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$	19.1, 19.2, 19.3

TÉRMINOS CLAVE

Curva de titulación (de una titulación ácido-base) Gráfica del pH en función del volumen de solución de ácido o base que se agrega.

Ecuación de Henderson-Hasselbalch Ecuación que permite calcular de manera directa el pH o pOH de una solución amortiguadora.

Para un amortiguador ácido-sal $$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$$

Para un amortiguador base-sal $$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$$

También se puede escribir en términos de relación de moles o milimoles.

Efecto del ion común Supresión de la ionización de un electrolito débil por la presencia, en la misma solución, de un electrolito fuerte que contenga uno de los mismos iones que el electrolito débil.

Indicador (de reacciones ácido-base) Compuesto orgánico que exhibe colores distintos en soluciones de acidez diferente. Se emplea para indicar el punto en el que una reacción entre un ácido y una base es completa.

Punto de equivalencia Punto en el que ya reaccionaron cantidades de reactivos químicamente equivalentes.

Punto final Punto en el que un indicador cambia de color y una titulación debe detenerse.

Solución amortiguadora Solución que resiste los cambios de pH cuando se le agregan ácidos o bases fuertes. Una solución amortiguadora contiene un ácido y su base conjugada, de modo que puede reaccionar con un ácido o base agregados. Las soluciones amortiguadoras comunes tienen ya sea 1) un ácido débil y la sal iónica soluble del ácido débil *o* 2) una base débil y una sal iónica soluble de la base débil.

Titulación Procedimiento en el cual una solución se añade a otra hasta que la reacción química entre los dos solutos es completa; por lo general, se conoce la concentración de una solución y la de la otra se desconoce.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

En todos los ejercicios de este capítulo se supone una temperatura de 25 °C, a menos que se indique otra cosa. Los valores de K_a y K_b se encuentran en el apéndice F o se especifican en el ejercicio.

Conceptos fundamentales

1. *a*) ¿Cuál es la relación entre pH, pOH y pK_w? *b*) ¿Cuál es la relación entre K_a y pH? *c*) ¿Cuál es la relación entre K_a y pOH?
2. Defina y dé ejemplos de *a*) pK_a, *b*) K_b, *c*) pK_w y *d*) pOH.
3. Dé el nombre y fórmula de *a*) cinco ácidos fuertes, *b*) cinco ácidos débiles, *c*) cuatro bases fuertes, *d*) cuatro bases débiles.
4. Escriba la ecuación balanceada de una reacción ácido-base en la que se forme cada una de las sales siguientes; prediga si la solución acuosa de cada sal es ácida, básica o neutra. *a*) $NaNO_3$; *b*) Na_2S; *c*) $Al_2(CO_3)_3$; *d*) $Mg(CH_3COO)_2$; *e*) $(NH_4)_2SO_4$
5. Escriba la ecuación balanceada de una reacción ácido-base en la que se forme cada una de las sales siguientes; prediga si la solución acuosa de cada sal es ácida, básica o neutra. *a*) CaF_2; *b*) $ZnSO_4$; *c*) $CaCl_2$; *d*) K_3PO_4; *e*) NH_4NO_3.
6. ¿En qué circunstancias puede predecirse que en una reacción ácido base se forma una solución neutra? (*Sugerencia*: esta pregunta tiene más de una respuesta.)

Efecto de ion común y soluciones amortiguadoras

7. ¿Cuáles de las soluciones siguientes son amortiguadoras? Cada solución se preparó mezclando y diluyendo cantidades apropiadas de los dos solutos para dar las concentraciones que se indican. Explique su decisión para cada solución. *a*) HCN 0.10 *M* y NaCN 0.10 *M*, *b*) NaCN 0.10 *M* y NaCl 0.10 *M*, *c*) NH_3 0.10 *M* y NH_4Br 0.10 *M*, *d*) NaOH 0.10 *M* y KOH 0.90 *M*.
8. ¿Cuáles de las soluciones siguientes son amortiguadoras? (Cada solución se preparó mezclando y diluyendo cantidades apropiadas de los dos solutos para obtener las concentraciones indicadas). Explique su decisión para cada solución. *a*) CH_3CH_2COOH 1.0 *M* y $NaCH_3CH_2COO$ 0.20 *M*, *b*) NaOCl 0.10 *M* y HOCl 0.10 *M*, *c*) NH_4Cl 0.10 *M* y NH_4Br 0.90 *M*, *d*) NaCl 0.10 *M* y HF 0.20 *M*.
9. ¿Cuáles de estas combinaciones serían las mejores para amortiguar el pH hacia cerca de 9?
   a) $CH_3COOH/NaCH_3COO$
   b) HCl/NaCl
   c) NH_3/NH_4Cl
10. Calcule el pH de las soluciones amortiguadoras siguientes. *a*) HF 0.15 *M* y KF 0.20 *M*, *b*) CH_3COOH 0.040 *M* y $Ba(CH_3COO)_2$ 0.025 *M*.
11. El pK_a del HOCl es de 7.45. Calcule el pH de una solución que es 0.0222 *M* en HOCl y 0.0444 *M* en NaOCl.
12. Calcule la concentración de OH^- y el pH de las soluciones siguientes. *a*) NH_3(ac) 0.25 *M* y NH_4NO_3 0.15 *M*, *b*) NH_3(ac) 0.15 *M* y $(NH_4)_2SO_4$ 0.10 *M*.
13. Calcule la concentración de OH^- y el pH de las soluciones amortiguadoras siguientes. *a*) NH_3(ac) 0.50 *M* y NH_4NO_3 0.35 *M*, *b*) anilina, $C_6H_5NH_2$ 0.15 *M* y cloruro de anilinio, $C_6H_5NH_3Cl$ 0.25 *M*.
14. ▲ Las soluciones amortiguadoras son muy importantes en los fluidos y en el metabolismo del cuerpo humano. Escriba ecuaciones iónicas netas que ilustren la acción amortiguadora *a*) del sistema $H_2CO_3/NaHCO_3$ de la sangre y *b*) del sistema amortiguador NaH_2PO_4/Na_2HPO_4 del interior de las células.
15. Calcule la relación de concentraciones $[NH_3]/[NH_4^+]$ que produzcan *a*) una solución de pH = 9.55 y *b*) una solución de pH = 9.10.
16. Se prepararon dos soluciones de la manera siguiente. En la solución A se añadió 0.50 mol de acetato de potasio a 0.25 mol de ácido acético y se diluyó a un volumen final de 1.00 litro. En la solución B se añadió 0.25 mol de acetato de potasio a 0.50 mol de ácido acético y se diluyó a 1.00 litro. *a*) ¿Qué solución espera que tenga el pH más bajo? *b*) Sin efectuar cálculos del pH de cada solución, ¿cómo pudo llegar a su conclusión?
17. Compare el pH de una solución de ácido acético 0.30 *M* con el pH de una solución que se compone de ácido acético 0.30 *M* a la cual se le agregó 0.30 mol de acetato de sodio por litro de solución.
18. *a*) Calcule $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ en una solución acuosa de amoniaco 3.0 *M*. El K_b para el amoniaco acuoso es de 1.8×10^{-5}. *b*) Calcule $[OH^-]$ y $[H_3O^+]$ de una solución amortiguadora con NH_3 0.30 *M* y NH_4Cl 0.40 *M*.

Acción amortiguadora

19. En forma breve, describa por qué el pH de una solución amortiguadora dada se mantiene casi constante cuando se le agregan cantidades pequeñas de ácido o base. ¿En qué intervalo de pH un amortiguador dado exhibiría su mejor acción amortiguadora (casi de pH constante)?
20. Considere la ionización del ácido fórmico, HCOOH.

$$HCOOH + H_2O \rightleftharpoons HCOO^- + H_3O^+$$

¿Qué efecto tiene la adición de formiato de sodio, NaHCOO, sobre la fracción de moléculas de ácido fórmico que experimentan ionización en solución acuosa?

21. Una solución se prepara por disolución de 0.075 mol de ácido fórmico y 0.075 mol de formiato de sodio y agua

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

suficiente para obtener 1.00 L de solución. *a*) Calcule el pH de esta solución amortiguadora. *b*) Calcule el pH de la solución luego de disolver 0.020 mol más de formiato de sodio.

22. ¿Cuál es el pH de una solución que es 0.15 *M* en $HClO_4$ y 0.20 *M* en $HClO_4$? ¿Es ésta una solución amortiguadora?

23. *a*) Calcule el pH de una solución que es 0.50 *M* en ácido fórmico y 0.30 *M* en formiato de sodio. *b*) Calcule el pH luego de agregar 0.050 mol de HCl a 1.00 L de la solución.

24. Un litro de solución de NH_3 0.400 *M* también contiene 12.78 g de NH_4Cl. ¿Cuánto cambiará el pH de la solución si se agrega 0.142 mol de HCl gaseoso burbujeante en ella?

25. *a*) Encuentre el pH de una solución que es 0.11 *M* en ácido nitroso y 0.15 *M* en nitrito de sodio. *b*) Calcule el pH luego de agregar 0.14 mol de NaOH a 1.00 litro de la solución.

26. *a*) Encuentre el pH de una solución que es 0.90 *M* en NH_3 y 0.80 *M* en NH_4Cl. *b*) Calcule el pH luego de agregar 0.10 mol de HCl a 1.00 litro de la solución. *c*) Una solución se preparó por adición de NaOH a agua pura para obtener 1.00 litro de solución cuyo pH = 9.34. Calcule el pH de esta solución luego de agregarle 0.10 mol de HCl.

27. *a*) Calcule las concentraciones de CH_3COOH y CH_3COO^- de una solución cuya concentración total es de 0.400 mol/L y el pH de 4.50. Si a 1.00 L de esta solución se le añade 0.100 mol de NaOH sólido, ¿cuánto cambia el pH?

28. ▲ Una solución contiene ácido bromoacético, $BrCH_2COOH$, y bromoacetato de sodio, $NaBrCH_2COO$, con una concentración total de ácido y sal de 0.30 mol/L. Si el pH es de 3.50, ¿cuál es la concentración del ácido y de la sal? K_a del $BrCH_2COOH = 2.0 \times 10^{-3}$.

29. Calcule la concentración del ion propionato, $CH_3CH_2COO^-$, en equilibrio con 0.025 *M* de CH_3CH_2COOH (ácido propiónico) y H_3O^+ 0.015 *M* de ácido clorhídrico. K_a del $CH_3CH_2COOH = 1.3 \times 10^{-5}$.

30. Calcule la concentración de $C_2H_5NH_3^+$ en equilibrio con $C_2H_5NH_2$ (etilamina) 0.012 *M* y ion OH^- 0.0040 *M* del hidróxido de sodio. K_b de la etilamina $= 4.7 \times 10^{-4}$.

31. ▲ La capacidad amortiguadora se define como la cantidad de moles de un ácido fuerte o base fuerte que se requiere para cambiar el pH de un litro de una solución amortiguadora por una unidad. ¿Cuál es la capacidad amortiguadora de una solución de ácido acético 0.10 *M* y acetato de sodio 0.10 *M*?

Preparación de soluciones amortiguadoras

32. Una solución amortiguadora de pH = 5.10 se preparó con ácido propiónico y propionato de sodio. La concentración de propionato de sodio debe ser de 0.60 mol/L. ¿Cuál deberá ser la concentración del ácido? del CH_3CH_2COOH $K_a = 1.3 \times 10^{-5}$.

33. Se requiere un amortiguador de pH = 9.25. Éste puede prepararse con NH_3 y NH_4Cl. ¿Cuál debe ser la relación $[NH_4^+]/[NH_3]$?

34. ¿Qué volúmenes de solución de ácido acético 0.125 *M* y NaOH 0.065 *M* deben mezclarse para preparar 1.00 L de solución amortiguadora de pH = 4.50 a 25 °C?

35. Un litro de una solución amortiguadora se preparó por disolución de 0.115 mol de $NaNO_2$ y 0.070 mol de HCl en agua. ¿Cuál es el pH de esta solución? Si la solución se diluye al doble con agua, ¿cuál es el pH?

36. Un litro de una solución amortiguadora se preparó mezclando 500 mL de ácido acético 1.25 *M* y 500 mL de acetato de calcio 0.300 *M*. ¿Cuál es la concentración de las especies siguientes en la solución amortiguadora? *a*) CH_3COOH, *b*) Ca^{2+}, *c*) CH_3COO^-, *d*) H_3O^+, *e*) ¿cuál es el pH?

37. ¿Cuál debe ser la concentración de ion benzoato, $C_6H_5COO^-$ en una solución de ácido benzoico, C_6H_5COOH 0.0550 *M* para que el pH sea de 5.10?

38. ¿Cuál debe ser la concentración de ácido cloroacético, $CH_2ClCOOH$ en una solución de $NaCH_2ClCOO$ 0.015 *M* para que el pH sea de 2.75? K_a del $CH_2ClCOOH = 1.4 \times 10^{-3}$.

39. ¿Cuál debe ser la concentración de NH_4^+ en una solución de NH_3 0.075 *M* para que el pH sea de 8.70?

Indicadores ácido-base

40. *a*) ¿Qué son los indicadores ácido-base? *b*) ¿Cuáles son las características esenciales de los indicadores ácido-base? *c*) ¿Qué determina el color de un indicador ácido-base en una solución acuosa?

41. El K_a del azul de bromotimol es 7.9×10^{-8}, un indicador que puede estar presente como HIn. Las moléculas de HIn son amarillas y los iones In^- son azules. ¿De qué color será una solución de azul de bromotimol en la cual *a*) $[H_3O^+] = 1.0 \times 10^{-4}$ *M* y *b*) cuyo pH = 10.30?

42. ▲ El indicador púrpura de metacresol cambia de amarillo a púrpura a pH 8.2. En este punto hay concentraciones iguales del ácido conjugado y de base conjugada. ¿Cuál es el valor de K_a y de pK_a, del púrpura de metacresol, un ácido débil que se representa como HIn?

43. Para estimar el pH de una solución desconocida se pueden emplear varios indicadores ácido-base. La solución fue incolora con la fenolftaleína, amarilla con naranja de metilo y amarilla con rojo de metilo. Utilice los valores de la tabla 19.4 para determinar el posible intervalo de valores de pH de la solución.

© Charles D. Winters

44. Para estimar el pH de una solución desconocida pueden emplearse varios indicadores ácido-base. La solución fue incolora con la fenolftaleína, azul con azul de bromotimol y amarilla con naranja de metilo. Utilice los valores de la tabla 19.4 para determinar el posible intervalo de valores de pH de la solución.

45. Seleccione uno o más indicadores de la tabla 19.4 que pudieran usarse para "señalar" que se alcanzó un pH de *a*) 3.5, *b*) 7.0, *c*) 10.3, *d*) 8.0.

46. Se va a titular una solución de ácido acético 0.020 *M* con solución de NaOH 0.025 *M*. ¿Cuál será el pH en el punto de equivalencia? Seleccione un indicador apropiado para esta titulación.

47. Demuestre matemáticamente que el rojo neutro es de color rojo en soluciones de pH 3.00, en tanto que es amarillo en soluciones de pH 10.00. HIn es rojo e In^- es amarillo. K_a es 2.0×10^{-7}.

Curvas de titulación ácido fuerte/base fuerte

48. ▲ Trace un esquema aproximado de la curva de titulación que se espera en la titulación de un ácido fuerte con base fuerte. ¿Qué determina el pH de la solución en los puntos siguientes? *a*) Antes de agregar la base, *b*) punto de semiequivalencia (punto en el que se requiere añadir la mitad del volumen del titulante para llegar al punto de equivalencia), *c*) punto de equivalencia, *d*) adición de exceso de base. Compare su curva con la de la figura 19.3a.

© Charles D. Winters

En los ejercicios 49, 54, 65 y 66, calcule y tabule $[H_3O^+]$, $[OH^-]$, pH y pOH en los puntos indicados como se hizo en la tabla 19.4. En cada caso suponga que se agrega ácido (o base) puro a exactamente 1 L de solución 0.0100 *M* de la base (o ácido) que se indica. Esto simplifica la aritmética pues se supone que el volumen de cada solución es constante en toda la titulación. Trace cada curva de titulación con los valores de pH en el eje vertical y moles de base (o ácido) agregados en el eje horizontal.

49. A 1.00 L de solución de HCl 0.0500 *M* se agrega NaOH sólido. Número de moles de NaOH agregados: *a*) cero, *b*) 0.00500, *c*) 0.01500, *d*) 0.02500 (titulado 50%), *e*) 0.03500, *f*) 0.04500, *g*) 0.04750, *h*) 0.0500 (titulado 100%), *i*) 0.0525, *j*) 0.0600, *k*) 0.0750 (50% de exceso de NaOH). Consulte la tabla 19.4 y mencione los indicadores que podrían usarse en esta titulación.

50. Una muestra de 25.00 mL de HNO_3 0.1500 *M* se titula con NaOH 0.100 *M*. Calcule el pH de la solución *a*) antes de añadir NaOH y luego de haber agregado *b*) 6.00 mL, *c*) 15.00 mL, *d*) 30.00 mL, *e*) 37.44 mL, *f*) 45.00 mL de solución de NaOH.

51. Una muestra de 36.30 mL de HNO_3 0.245 *M* se titula con KOH 0.213 *M*. Calcule el pH de la solución *a*) antes de añadir KOH y luego de haber agregado *b*) 6.15 mL, *c*) 13.20 mL, *d*) 26.95 mL, *e*) 38.72 mL, *f*) 42.68 mL de solución de KOH.

52. Una muestra de 22.0 mL de HCl 0.145 *M* se titula con NaOH 0.106 *M*. Calcule el pH de la solución *a*) antes de añadir NaOH y luego de haber agregado *b*) 11.10 mL, *c*) 24.0 mL, *d*) 41.0 mL, *e*) 54.4 mL, *f*) 63.6 mL de solución de NaOH.

Curvas de titulación ácido débil/base fuerte

53. Trace un esquema aproximado de la curva de titulación que se espera en la titulación de un ácido monoprótico débil con una base fuerte. ¿Qué determina el pH de la solución en los puntos siguientes? *a*) Antes de agregar la base, *b*) punto de semiequivalencia (punto en el cual se requiere añadir la mitad del volumen del titulante para llegar al punto de equivalencia, *c*) punto de equivalencia, *d*) adición de exceso de base. Compare su curva con la de la figura 19.4.

54. (Lea las instrucciones que preceden al ejercicio 49). A exactamente 1.00 L de solución de CH_3COOH 0.0200 *M* se agrega NaOH sólido. Moles de NaOH agregadas: *a*) cero, *b*) 0.00400, *c*) 0.00800, *d*) 0.01000 (titulado 50%), *e*) 0.01400, *f*) 0.01800, *g*) 0.01900, *h*) 0.0200 (titulado 100%), *i*) 0.0210, *j*) 0.0240, *k*) 0.0300 (50% de exceso de NaOH). Consulte la tabla 19.4 y mencione los indicadores que podrían usarse en esta titulación.

55. Una muestra de 44.0 mL de CH_3COOH 0.0202 *M* se titula con NaOH 0.185 *M*. Calcule el pH de la solución *a*) antes de añadir NaOH y luego de haber agregado *b*) 15.5 mL, *c*) 20.0 mL, *d*) 24.0 mL, *e*) 27.2 mL, *f*) 48.0 mL, *g*) 50.2 mL de solución de NaOH.

56. Una muestra de 32.44 mL de CH_3COOH 0.182 *M* se titula con NaOH 0.185 *M*. Calcule el pH de la solución *a*) antes de añadir NaOH y luego de haber agregado *b*) 15.55 mL, *c*) 20.0 mL, *d*) 24.02 mL, *e*) 27.2 mL, *f*) 31.91 mL, *g*) 33.12 mL de solución de NaOH.

57. Una solución contiene un ácido monoprótico débil desconocido, HA. Se necesitaron 46.24 mL de NaOH para titular 50.00 mL de la solución de HA hasta el punto de equivalencia. A otra muestra de 50.00 mL de la misma solución de HA se agregaron 23.12 mL de la misma solución de NaOH. El pH de la solución resultante en el segundo experimento es de 5.14. ¿Cuáles son el K_a y el pK_a de HA?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

58. ▲ Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de 100.0 mL de las soluciones siguientes con KOH 0.1500 *M*: *a*) ácido acético 1.200 *M*, *b*) ácido acético 0.1200 *M* y *c*) ácido acético 0.06000 *M*.

59. Describa de manera cualitativa cómo la concentración del ion hidronio, $[H_3O^+]$, se calcula en la titulación de un ácido débil con una base fuerte:
a) antes de que se añada cualquier base,
b) después de añadir la base, pero antes del punto de equivalencia,
c) en el punto de equivalencia, y
d) después del punto de equivalencia.

Curvas de titulación base débil/ácido fuerte

60. Una muestra 20.00 mL de trietilamina 0.220 *M*, $(CH_3CH_2)_3N$, se titula con 0.544 *M* HCl

$$K_b[(CH_3CH_2)_3N] = 5.2 \times 10^{-4}$$

a) Escriba una ecuación neta iónica balanceada para la titulación.
b) ¿Cuántos mL de HCl se requieren para alcanzar el punto de equivalencia?
c) Calcule $[(CH_3CH_2)_3N]$, $[(CH_3CH_2)_3NH^+]$, $[H^+]$ y $[Cl^-]$ en el punto de equivalencia. (Asuma que los volúmenes son aditivos).
d) ¿Cuál es el pH en el punto de equivalencia?

61. ¿Cuál es el pH de la solución que resulta al añadir 25.0 mL de HCl 0.12 *M* a 25.0 mL de NH_3 0.43 *M*?

62. Suponga que se añade una pequeña cantidad de ácido fuerte a un sistema amortiguador de anilina ($C_6H_5NH_2$/$C_6H_5NH_3^+$). ¿Cuál es la ecuación iónica neta para la reacción principal que ocurre para neutralizar el ácido agregado en mayor medida?

63. Si se prepararan soluciones 1 *M* de cada uno de los siguientes compuestos, ¿cuál tendría el pH más alto? *a*) acetato de amonio (NH_4CH_3COO); *b*) cloruro de potasio (KCl); *c*) cianuro de sodio (NaCn); *d*) Nitrato de amonio (NH_4NO_3); e) ácido clorhídrico (HCl).

Ejercicios mixtos

64. Dé el nombre y fórmula de un compuesto que podría combinarse con cada uno de los siguientes compuestos para formar una solución amortiguadora: HNO_2, NaCn, $(NH_4)_2SO_4$, NH_3, HCN, $(CH_3)_3N$.

65. ▲ (Vea las instrucciones del ejercicio 49 anterior.) A 1.00 L de solución de amoniaco acuoso 0.0100 *M* se agrega HCl gaseoso. Moles de HCl agregadas: *a*) cero, *b*) 0.00100, *c*) 0.00300, *d*) 0.00500 (titulado 50%), *e*) 0.00700, *f*) 0.00900, *g*) 0.00950, *h*) 0.0100 (titulado 100%), *i*) 0.0105, *j*) 0.0120, *k*) 0.0150 (50 % de exceso de HCl). Consulte la tabla 19.4 y mencione los indicadores que podrían usarse en esta titulación.

66. ▲ (Vea las instrucciones del ejercicio 49 anterior.) Se agrega NH_3 gaseoso a exactamente 1 L de solución de HNO_3 0.0100 *M*. Moles de NH_3 agregadas: *a*) cero, *b*) 0.00100, *c*) 0.00400, *d*) 0.00500 (titulado 50%), *e*) 0.00900, *f*) 0.00950, *g*) 0.0100 (titulado 100%), *h*) 0.0105, *i*) 0.0130. ¿Cuál es la diferencia principal entre la curva de titulación de la reacción de HNO_3 y NH_3 y las demás curvas que trazó? Consulte la tabla 19.4. ¿Puede sugerir un indicador satisfactorio para esta titulación?

67. Compare el pH de una solución de NaCl 0.54 *M* con el pH de NaOCl 0.54 *M*.

68. Compare el pH de una solución de NaCl 0.54 *M* con el pH de NH_4Cl 0.54 *M*.

Ejercicios conceptuales

69. ¿Por qué necesitamos indicadores ácido-base que cambien los valores de pH diferentes de 7?

70. El indicador indigotina cambia de azul en ácidos a amarillo en bases. Es un ácido débil con un K_a de 6×10^{-13}. ¿A qué pH aproximado el indicador indigotina cambia de color?

71. En 100 mL de ácido hipocloroso 0.10 *M*, HClO, el pH es de 4.2 y la concentración del ion hipoclorito, ClO^-, es de 6×10^{-5}. Describa qué pasaría si se agregaran 100 mL de NaClO 0.100 *M*. (Incluya los efectos, si los hay, en el pH y en las concentraciones de HClO y ClO^-.)

72. El valor de K_b para la dimetilamina, $(CH_3)_2NH$, es de 7.4 $\times 10^{-4}$. Suponga que se disuelve cloruro de dimetilamina $(CH_3)_2NH_2Cl$, en agua. *a*) Escriba la ecuación química para la disociación de $(CH_3)_2NH_2Cl$ en agua. *b*) Escriba la ecuación química para la reacción de hidrólisis que ocurre después. *c*) Describa la solución resultante como ácida, alcalina o neutral.

73. Cuando la metilamina, CH_3NH_2, se disuelve en agua, se ioniza de manera parcial, produciendo ion metalimonio $CH_3NH_3^+$:

$$CH_3NH_2 + H_2O \rightleftharpoons CH_3NH_3^+ + OH^-$$

$$K_b = \frac{[CH_3NH_3^+][OH^-]}{[CH_3NH_2]}$$

¿Qué efecto, si lo hay, tendría el disolver cloruro de metalimonio $[CH_3NH_3Cl]$, una sal soluble, en esta solución sobre la reacción de equilibrio?

74. El hipoclorito de amonio, NH_4ClO, es la sal del amoniaco, NH_3, y ácido hipocloroso HClO. *a*) ¿Cuál es el valor de K_a para el ion amonio? *b*) ¿Cuál es el valor de K_b para el ion hipoclorito? *c*) ¿Una solución acuosa de hipoclorito de amonio es ácida, alcalina o neutra?

75. El pH de un amortiguador equimolar de ácido acético/acetato de sodio es de 4.74. Dibuje una representación molecular de una pequeña porción de esta solución amortiguadora. (Puede omitir las moléculas de agua.) Dibuje otra representación molecular de la solución luego de haber agregado una cantidad muy pequeña de NaOH.

76. Suponga que en un examen de laboratorio le piden que indique el procedimiento para preparar una solución amortiguadora de pH 8.0 usando ácido cianhídrico, HCN. Usted sabe que un pH 8.0 es básico y encuentra que el K_a del ácido cianhídrico es de 4.0×10^{-10}. ¿Cuál sería su respuesta?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

77. El olor del pescado cocinado se debe a la presencia de aminas. Este olor se atenúa al agregar jugo de limón, el cual contiene ácido cítrico. ¿Cuál es la función del ácido cítrico?

78. El *punto final* de una titulación no es igual que el *punto de equivalencia* de una titulación. Mencione la diferencia entre estos dos conceptos.

79. Una función de la sangre humana es llevar el CO_2 de los tejidos a los pulmones. Es crítico que el pH de la sangre se mantenga en 7.4 ± 0.05. La sangre está amortiguada para mantener ese intervalo de pH y el sistema amortiguador fundamental se compone de HCO_3^-/H_2CO_3. *a*) Calcule la relación entre HCO_3^- y H_2CO_3 en la sangre como si éste fuera el único amortiguador presente. *b*) Determine si sólo la presencia del sistema HCO_3^-/H_2CO_3 en la sangre, sería el amortiguador más eficaz frente a la adición de soluciones ácidas o básicas.

Construyendo su conocimiento

80. En la titulación de una muestra de 0.738 g de composición desconocida que sólo contiene NaCl y $KHSO_4$ se requieren 36.8 mL de NaOH 0.115 *M*. ¿Cuál es el porcentaje en masa de $KHSO_4$ en la mezcla?

81. El valor de K_a del ácido acetilsalicílico, el ingrediente activo de la aspirina, es de 3.0×10^{-4}. Se disuelve 0.0100 mol de ácido acetilsalicílico en agua suficiente para obtener 1.00 L de solución y luego se titula con solución NaOH 0.500 *M*. ¿Cuál es el pH de cada punto siguiente de la titulación *a*) antes de agregar solución de NaOH, *b*) en el punto de equivalencia, *c*) cuando el volumen de solución de NaOH agregado es igual a la mitad del que se requiere para llegar al punto de equivalencia?

© George Semple

82. ▲ ¿Cuál es el pH de una solución que contiene una mezcla de HOCl y HOI, cada cual con una concentración 0.30 *M*?

83. Una cantidad desconocida de agua se mezcla con 350 mL de solución de NaOH 6.0 *M*. Una muestra de 75.0 mL de la solución resultante se titula hasta neutralidad con 52.5 mL de solución de HCl 6.00 *M*. *a*) Calcule la concentración de la solución diluida de NaOH. *b*) ¿Cuál era la concentración de la solución de NaOH antes de la dilución? *c*) ¿Qué volumen de agua se agregó? Suponga que los volúmenes son aditivos.

84. Un recipiente de 3.5 L contiene HCl, pero en su etiqueta no se indica su concentración. Una muestra de 20.00 mL de esta solución de HCl de concentración desconocida se titula hasta pH de 7.0 con 34.0 mL de solución de NaOH 3.00 *M*. Determine el volumen que se necesita de esta solución de HCl para preparar 1.5 L de solución de HCl 0.75 *M*.

85. Calcule el pH en el punto de equivalencia de la titulación de una solución que contiene 150.0 mg de etilamina, $C_2H_5NH_2$, con solución de HCl 0.1000 *M*. En el punto de equivalencia, el volumen de solución es de 250 mL. Seleccione el indicador adecuado. El K_b de la etilamina aparece en el ejercicio 30.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

86. Busque en internet la aspirina amortiguada para mascotas. *a*) ¿Para qué animales encontró algún producto comercial con aspirina amortiguada?
b) ¿Qué compañía(s) vende(n) aspirina amortiguada con sabor a carne asada (rosbif) (Vetrin)? ¿Cuál es la dosis de aspirina en cada tableta de Vetrin? *c*) ¿Cuáles otras dosis se pueden encontrar?

87. Vaya a un sitio adecuado de internet; busque conceptos erróneos o errores relacionados con los amortiguadores. ¿Qué errores comunes encontró?

88. Vaya a un sitio adecuado de internet; entonces busque una lista de indicadores ácido-base. *a*) Seleccione un indicador que no se mencione en este capítulo y dé su color y pH en cada extremo de su intervalo de transición. *b*) Determine qué significa el enunciado "El extracto de vainilla se describe como indicador (ácido-base) olfativo".

89. Busque una tabla de indicadores ácido-base en un sitio web. ¿Qué color tendrá cada solución en el pH indicado cuando también esté presente una pequeña cantidad del indicador mencionado? *a*) pH 3, rojo congo; *b*) pH 5, rojo congo; *c*) pH 6, naranja de metilo; *d*) pH 9, timolftaleína.

90. Las flores que se muestran a continuación son las hortensias (hydrangeas), las cuales funcionan como indicadores naturales de pH. Vaya a un sitio web como http://www.google.com para buscar información sobre la relación que existe entre el color de la hortensia y la acidez del suelo. ¿Qué metal (en forma iónica) es responsable de la diferencia de color? ¿Qué químicos usan generalmente los jardineros para disminuir y aumentar el pH del suelo?

© Kassia Halteman/Shutterstock.com

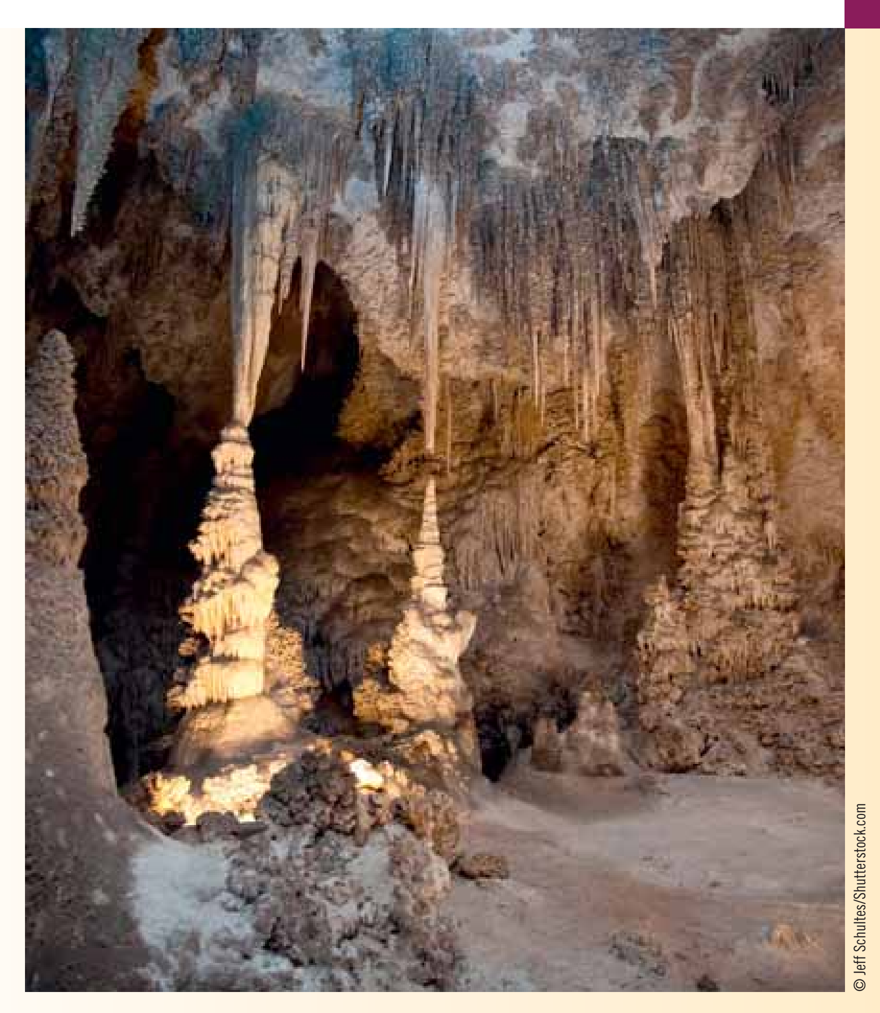
Hortensias

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Equilibrios iónicos III: principio del producto de solubilidad

20



© Jeff Schultes/Shutterstock.com

La formación de cuevas y objetos como las estalactitas ("colgadas del techo") y estalagmitas ("los ácaros están en el suelo") está basada en los equilibrios ácido-base y de precipitación. El gas CO_2 reacciona con el agua para formar ácido carbónico (H_2CO_3), el cual es lo suficientemente ácido para atacar y disolver la piedra caliza (carbonato de calcio, $CaCO_3$), lo cual a menudo constituye la primera etapa en la formación de cuevas. Una vez que la cavidad de la cueva está formada, la solución mineral que cae desde el techo puede comenzar a precipitar los minerales disueltos (principalmente el carbonato de calcio) para crear las variadas formas que apreciamos en las cuevas.

CONTENIDO

OBJETIVOS

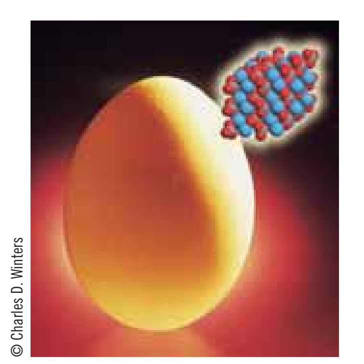
Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Escribir la expresión de constantes del producto de solubilidad
- Explicar cómo se determinan los valores de K_{ps}
- Utilizar los valores de K_{ps} en cálculos químicos
- Identificar algunos compuestos poco solubles comunes
- Describir la precipitación fraccionada y cómo puede usarse para separar iones
- Explicar cómo pueden usarse los equilibrios simultáneos para controlar la solubilidad
- Describir algunos métodos de disolución de precipitados

Hasta ahora se han estudiado compuestos altamente solubles en agua. Aunque, en cierto grado, casi todos los compuestos son solubles en agua, muchos son tan poco solubles que se les llama "compuestos insolubles". Ahora se considerarán aquellos que sólo son ligeramente solubles. Como regla práctica, los compuestos cuya solubilidad en agua es del orden de 0.020 mol/litro o más se clasifican como solubles. Es recomendable consultar las reglas de solubilidad (consulte la tabla 6.4).

Los compuestos poco solubles son importantes en muchos fenómenos naturales. Los huesos y dientes humanos se componen en su mayor parte de fosfato de calcio, $Ca_3(PO_4)_2$, un compuesto poco soluble. También, muchos depósitos naturales de roca fosfórica $Ca_3(PO_4)_2$ se extraen de minas y se convierten en fertilizante agrícola. Las grutas de piedra caliza se forman lentamente por disolución lenta de carbonato de calcio, $CaCO_3$, con agua ácida. Los sumideros se generan cuando el agua ácida disuelve en su mayor parte el $CaCO_3$ subyacente. El resto de la caliza que ya no puede soportar el peso sobre ella se derrumba y se forma un sumidero.

20.1 Constante del producto de solubilidad



© Charles D. Winters

El carbonato de calcio, $CaCO_3$, de un cascarón de huevo tiene la misma estructura cristalina que el mineral calcita.

Suponga que a 1.0 litro de agua a 25 °C se le agrega un gramo de sulfato de bario sólido, $BaSO_4$, y se agita hasta que la solución queda *saturada*. Se disuelve muy poco $BaSO_4$; casi todo el $BaSO_4$ queda como sólido sin disolver. Las mediciones cuidadosas de conductividad indican que un litro de solución saturada de sulfato de bario sólo contiene 0.0025 g de $BaSO_4$ disuelto, siendo irrelevante cuánto más sólido $BaSO_4$ se agregue. El $BaSO_4$ que se disuelve está disociado por completo en los iones que lo componen.

$$BaSO_4(s) \xrightleftharpoons{H_2O} Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

(Usualmente se omitirá H_2O sobre las flechas de estas ecuaciones; la fase (ac) de los iones nos dice que estamos tratando con una solución acuosa.)

En los equilibrios en que participan sólidos poco solubles en agua, la constante de equilibrio recibe el nombre de **constante del producto de solubilidad, K_{ps}**. La actividad del $BaSO_4$ sólido puro es uno (sección 17.11).

> La concentración del sólido no se incluye nunca en la expresión de la constante de equilibrio.

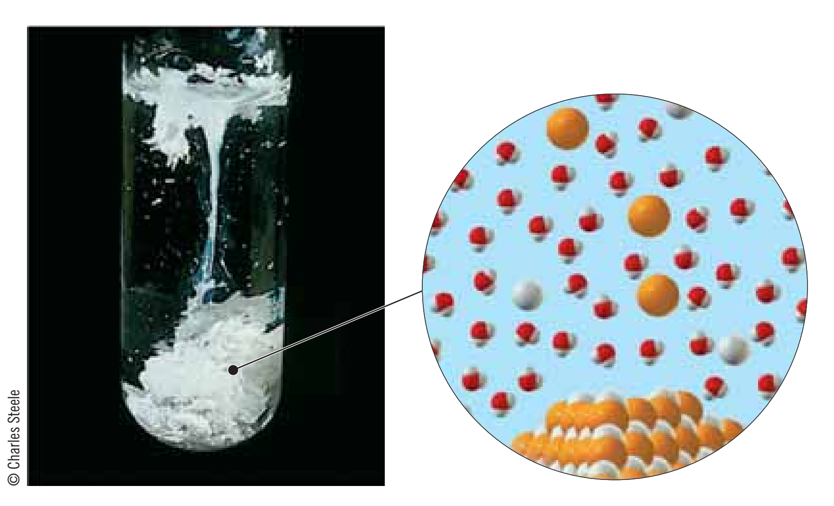
Para una solución saturada de $BaSO_4$ en contacto con $BaSO_4$ sólido, se escribe

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad \text{y} \qquad K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

La constante del producto de solubilidad del $BaSO_4$ es el producto de la concentración de sus iones componentes en una solución saturada.

> La *expresión del producto de solubilidad* para un compuesto es el producto de la concentración de sus iones componentes, cada uno elevado a la potencia que corresponde al número de iones de una unidad formular del compuesto. Este producto es constante a temperatura constante en una solución saturada del compuesto. Este enunciado es el **principio del producto de solubilidad**.

© Charles Steele



El proceso de disolución de los iones que se están disolviendo. Durante la precipitación, los iones producen más sólido a medida que los iones dejan la solución. En una solución saturada, la velocidad de disolución y la de precipitación son iguales. En las sales poco solubles que se estudiarán en este capítulo, las concentraciones iónicas son muy pequeñas en comparación con la concentración de esta ilustración.

© CNRI/Photo Researchers, Inc.

Fotografía de rayos X del tracto gastrointestinal. El sulfato de bario es la sustancia "insoluble" que se ingiere por vía oral antes de tomar la placa de rayos X del estómago debido a que el sulfato de bario absorbe bien los rayos X. A pesar de que los iones bario son bastante tóxicos, el sulfato de bario se puede seguir tomando por vía oral sin peligro. El compuesto es tan insoluble que pasa por el sistema digestivo casi sin experimentar cambio alguno.

La existencia de una sustancia en estado sólido puede indicarse de varias maneras. Por ejemplo, en ocasiones se emplean $BaSO_4(s)$, $\underline{BaSO_4}$ y $BaSO_4\downarrow$ para representar $BaSO_4$ sólido. En este libro se utilizará la notación (s) para fórmulas de sustancias sólidas en equilibrio con sus soluciones acuosas saturadas.

Ahora considere la disolución en agua del compuesto poco soluble fluoruro de calcio, CaF_2, en H_2O.

$$CaF_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+}(ac) + 2F^-(ac) \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

Es común que el término "constante del producto de solubilidad" se abrevie como "producto de solubilidad". Por lo tanto, el producto de solubilidad del sulfato de bario, $BaSO_4$, y del fluoruro de calcio, CaF_2, se escriben como

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10} \qquad K_{ps} = [Ca^{2+}][F^-]^2 = 3.9 \times 10^{-11}$$

La escasa cantidad de fosfato de zinc sólido, $Zn_3(PO_4)_2$, que se disuelve en agua produce tres iones zinc y dos iones fosfato por unidad formular.

$$Zn_3(PO_4)_2(s) \rightleftharpoons 3Zn^{2+}(ac) + 2PO_4^{3-}(ac) \qquad K_{ps} = [Zn^{2+}]^3[PO_4^{3-}]^2 = 9.1 \times 10^{-33}$$

En general, la disolución de un compuesto poco soluble M_yX_z y su K_{ps} pueden representarse como

$$M_yX_z(s) \rightleftharpoons yM^{z+}(ac) + zX^{y-}(ac) \qquad \text{y} \qquad K_{ps} = [M^{z+}]^y[X^{y-}]^z$$

ANALICE

Recuerde elevar la concentración de cada ion acuoso en la expresión del K_{ps} a la potencia de su coeficiente en la ecuación química balanceada.

© Charles D. Winters

A El sulfato de bario, $BaSO_4$, se encuentra en el mineral barita y tiene una densidad relativamente alta: 4.5 g/cm³.

B El fluoruro de calcio, CaF_2, se encuentra en el mineral fluorita. El color púrpura se debe a los defectos de la estructura del cristal.

Estos dos compuestos están listados como "insolubles" en las reglas de solubilidad presentadas en la sección 6.4. Como se comentó antes, en realidad son *muy poco solubles*.

En ciertos casos, un compuesto tiene más de dos tipos de iones. La disolución del compuesto poco soluble fosfato de amonio y magnesio, $MgNH_4PO_4$, en agua y su expresión del producto de solubilidad se representan como

$$MgNH_4PO_4(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + NH_4^{+}(ac) + PO_4^{3-}(ac)$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][NH_4^{+}][PO_4^{3-}] = 2.5 \times 10^{-12}$$

Otra manera de expresar la solubilidad de un compuesto es la **solubilidad molar**. Ésta se define como la cantidad de moles que se disuelven para dar un litro de solución saturada.

Sugerencia para resolver problemas Se debe identificar el nombre y fórmula de los iones

Para escribir las ecuaciones de la disolución y disociación de sales requeridas, se debe saber el nombre y fórmula de los iones estables comunes que suelen estar presentes. En la tabla 2.2 aparecen el nombre y fórmula de algunos iones; desde entonces, debe haber aprendido otros. Repase estos nombres y fórmulas con detenimiento y recuerde que las fórmulas de los iones deben incluir sus cargas. Muchos de los iones que es necesario conocer se hallan en las sales que aparecen en el apéndice H.

20.2 Determinación de la constante del producto de solubilidad

▶ A menos que se indique otra cosa, las constantes del producto de solubilidad y los datos de solubilidad se dan a 25 °C (apéndice H).

Si se conoce la solubilidad de un compuesto, se pueden calcular su solubilidad molar y el valor de su producto de solubilidad.

Ejemplo 20.1 Solubilidad molar y constantes de producto

▶ En este libro se utilizan con frecuencia enunciados del tipo "La solución contiene 0.0025 gramos de $BaSO_4$". Lo que debe entenderse es que 0.0025 gramos de $BaSO_4$ sólido *se disuelven* para producir una solución que contiene concentraciones iguales de iones Ba^{2+} y SO_4^{2-}.

Un (1.0) litro de solución saturada de sulfato de bario contiene 0.0025 gramos de $BaSO_4$ disuelto. *a*) ¿Cuál es la solubilidad molar del $BaSO_4$? *b*) Calcule la constante del producto de solubilidad del $BaSO_4$.

Estrategia

a) Se escribe la ecuación de disolución del $BaSO_4$ y la expresión de la constante del producto de solubilidad K_{ps}. A partir de la solubilidad del $BaSO_4$ en agua, se calcula su solubilidad molar y la concentración de los iones. *b*) Esto permite calcular K_{ps}.

Respuesta

***a*)** En las soluciones saturadas, existe equilibrio entre el soluto sólido y el soluto disuelto. La ecuación de la disolución del sulfato de bario en agua y la expresión de su producto de solubilidad son

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

A partir de la solubilidad del $BaSO_4$ en H_2O que se tiene, se puede calcular su *solubilidad molar*.

▶ Se disuelven 1.1×10^{-5} moles de $BaSO_4$ sólido para obtener un litro de solución saturada.

$$\frac{?\ \text{mol de } BaSO_4}{\text{L}} = \frac{2.5 \times 10^{-3}\ \text{g de } BaSO_4}{1.0\ \text{L}} \times \frac{1\ \text{mol de } BaSO_4}{233\ \text{g de } BaSO_4} = 1.1 \times 10^{-5}\ \text{mol de } BaSO_4/\text{L}\ \text{(disuelto)}$$

***b*)** Se conoce la solubilidad molar del $BaSO_4$. En la ecuación de disolución se puede apreciar que por cada unidad formular de $BaSO_4$ que se disuelve se producen un ion Ba^{2+} y un ion SO_4^{2-}.

$$BaSO_4(s) \rightleftharpoons Ba^{2+}(ac) + SO_4^{2-}(ac)$$

$$1.1 \times 10^{-5}\ \text{mol/L (disuelto)} \Longrightarrow 1.1 \times 10^{-5}\ M \qquad 1.1 \times 10^{-5}\ M$$

En una solución saturada $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-5}\ M$. Si se sustituyen estos valores en la expresión del K_{ps} del $BaSO_4$ se obtiene el valor calculado de K_{ps}.

$$K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (1.1 \times 10^{-5})(1.1 \times 10^{-5}) = 1.2 \times 10^{-10}$$

▶ Los valores calculados pueden diferir un poco de los valores que aparecen en tablas debido a diferencias en los datos y al redondeo.

Ahora debe resolver el ejercicio 6.

Ejemplo 20.2 Solubilidad molar y constantes del producto

Un (1.0) litro de solución saturada de cromato de plata a 25 °C contiene 0.0435 gramos de Ag_2CrO_4 disuelto. Calcule *a*) su solubilidad molar y *b*) su constante del producto de solubilidad.

Estrategia

Se procede como en el ejemplo 20.1.

Respuesta

a) La ecuación de la disolución del cromato de plata en agua y la expresión de su producto de solubilidad son

$$Ag_2CrO_4(s) \rightleftharpoons 2Ag^+(ac) + CrO_4^{2-}(ac) \qquad y \qquad K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}]$$

Primero se calcula la solubilidad molar del cromato de plata.

$$\frac{?\ \text{mol de } Ag_2CrO_4}{L} = \frac{0.0435\ \text{g de } Ag_2CrO_4}{1.00\ L} \times \frac{1\ \text{mol de } Ag_2CrO_4}{332\ \text{g de } Ag_2CrO_4} = \begin{matrix} 1.31 \times 10^{-4}\ \text{mol/L} \\ \text{(disuelto)} \end{matrix}$$

▶ Se disuelven 1.31×10^{-4} moles de Ag_2CrO_4 sólido para dar un litro de solución saturada.

b) Con la ecuación de disolución del Ag_2CrO_4 y su solubilidad molar se obtienen las concentraciones de los iones Ag^+ y CrO_4^{2-} y de la solución saturada.

$$\begin{matrix} Ag_2CrO_4(s) & \rightleftharpoons & 2Ag^+(ac) & + & CrO_4^{2-}(ac) \\ 1.31 \times 10^{-4}\ \text{mol/L (disuelto)} & \Longrightarrow & 2.62 \times 10^{-4}\ M & & 1.31 \times 10^{-4}\ M \end{matrix}$$

Sustituyendo en la expresión de K_{ps} del Ag_2CrO_4 se obtiene el valor de K_{ps}.

$$K_{ps} = [Ag^+]^2[CrO_4^{2-}] = (2.62 \times 10^{-4})^2(1.31 \times 10^{-4}) = 8.99 \times 10^{-12}$$

El K_{ps} calculado del Ag_2CrO_4 es de 8.99×10^{-12}.

Ahora debe resolver el ejercicio 8.

NALICE

Recuerde elevar $[Ag^+]$ a la potencia de su coeficiente en la ecuación química balanceada.

La solubilidad molar y los valores de K_{ps} del $BaSO_4$ y del Ag_2CrO_4 son comparables con los de la tabla 20.1. Estos datos señalan que la solubilidad molar del Ag_2CrO_4 es mayor que la del $BaSO_4$. Sin embargo, el K_{ps} del Ag_2CrO_4 es menor que el K_{ps} del $BaSO_4$ debido a que en la expresión del Ag_2CrO_4 hay un término elevado al *cuadrado*, $[Ag^+]^2$.

NALICE

Los valores de las constantes del producto de solubilidad suelen tabularse hasta dos cifras significativas. Note que a pesar de que el Ag_2CrO_4 es más soluble (solubilidad molar más alta), tiene un valor de K_{ps} menor en relación con el $BaSO_4$. Uno sólo puede comparar directamente los valores de K_{ps} para compuestos con la misma relación iónica.

Tabla 20.1 Comparación de la solubilidad del $BaSO_4$ y el Ag_2CrO_4

Compuesto	Solubilidad molar	K_{ps}
$BaSO_4$	1.1×10^{-5} mol/L	$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$
Ag_2CrO_4	1.3×10^{-4} mol/L	$[Ag^+]_2[CrO_4^{2-}] = 9.0 \times 10^{-12}$

Si se comparan los valores de K_{ps} de dos compuestos 1:1, por ejemplo, AgCl y $BaSO_4$, el compuesto con mayor valor de K_{ps} tiene la solubilidad molar más grande. Lo mismo se cumple en dos compuestos cualesquiera que posean la misma proporción iónica, por ejemplo, los compuestos 1:2 CaF_2 y $Mg(OH)_2$ y el compuesto 2:1 Ag_2CO_3.

Si dos compuestos tienen la misma *proporción iónica*, el que posea el K_{ps} más grande tendrá la mayor solubilidad *molar*.

▶ $K_{ps\,(AgCl)} = 1.8 \times 10^{-10}$

$K_{ps\,(BaSO_4)} = 1.1 \times 10^{-10}$

La solubilidad molar del AgCl es sólo un poco mayor que la del $BaSO_4$.

En el apéndice H se dan algunos valores de K_{ps}. Consulte cuando sea necesario.

Sugerencia para resolver problemas Es importante diferenciar entre solubilidad, solubilidad molar y expresión del producto de solubilidad

Con frecuencia es necesario saber cuál de los siguientes se tiene y cuál se pide. Asegúrese de tener claras sus definiciones.

- La *solubilidad* de un compuesto es la cantidad del compuesto que se disuelve en un volumen especificado de solución. La solubilidad suele expresarse ya sea en gramos por litro o en gramos por 100 mL.
- La *solubilidad molar* de un compuesto son las moles del compuesto que se disuelven para dar un litro de solución saturada. Se expresa en moles por litro.
- La *expresión del producto de solubilidad* de un compuesto es el producto de la concentración de sus iones componentes, cada uno elevado a la potencia que corresponde al número de iones en una unidad formular del compuesto. Al igual que las constantes de equilibrio, el K_{ps} no tiene unidades.

20.3 Usos de la constante del producto de solubilidad

Cuando se conoce el producto de solubilidad de un compuesto, puede calcularse la solubilidad del compuesto en el H_2O, como se ilustra en el siguiente ejemplo.

▶ Los valores de K_{ps} se tomaron del apéndice H.

Ejemplo 20.3 Solubilidad molar a partir de valores de K_{ps}

Calcule la solubilidad molar, la concentración de sus iones componentes y la solubilidad en gramos por litro de *a*) cloruro de plata, AgCl ($K_{ps} = 1.8 \times 10^{-10}$) y *b*) hidróxido de zinc, $Zn(OH)_2$ ($K_{ps} = 4.5 \times 10^{-17}$).

Estrategia

Se tiene el valor de la constante del producto de solubilidad. En cada caso se escribe la ecuación balanceada apropiada, se representan las concentraciones de equilibrio y por último se sustituye en la expresión de K_{ps}.

Respuesta

a) La ecuación de disolución del cloruro de plata y su expresión del producto de solubilidad son

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Por cada unidad formular de AgCl que se disuelve, se produce un Ag^+ y un Cl^-. Sea x = mol/L de AgCl que se disuelve, esto es, la solubilidad molar.

$$\begin{array}{lcll} AgCl(s) & \rightleftharpoons & Ag^+(ac) & + \; Cl^-(ac) \\ x \text{ mol/L} & \Longrightarrow & x\,M & \quad x\,M \end{array}$$

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

$$K_{ps} = [Ag^+][Cl^-] = (x)(x) = 1.8 \times 10^{-10} \qquad x^2 = 1.8 \times 10^{-10} \qquad x = 1.3 \times 10^{-5}$$

$$x = \text{solubilidad molar del AgCl} = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$$

Un litro de solución saturada de AgCl contiene 1.3×10^{-5} moles de AgCl disuelto a 25 °C. Por la ecuación balanceada se sabe la concentración de sus iones componentes.

$$x = \text{solubilidad molar} = [Ag^+] = [Cl^-] = 1.3 \times 10^{-5} \text{ mol/L} = 1.3 \times 10^{-5}\,M$$

Ahora se puede calcular la masa de AgCl disuelto en un litro de solución saturada.

$$\frac{?\text{ g de AgCl}}{\text{L}} = \frac{1.3 \times 10^{-5} \text{ mol de AgCl}}{\text{L}} \times \frac{143 \text{ g de AgCl}}{1 \text{ mol de AgCl}} = 1.9 \times 10^{-3} \text{ g de AgCl/L}$$

Un litro de solución saturada de AgCl contiene sólo 0.0019 g de AgCl disuelto.

b) La ecuación de disolución del hidróxido de zinc, $Zn(OH)_2$, en agua y su expresión del producto de solubilidad son

$$Zn(OH)_2(s) \rightleftharpoons Zn^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \quad ; \quad K_{ps} = [Zn^{2+}][OH^-]^2 = 4.5 \times 10^{-17}$$

Sea x = solubilidad molar, de modo que $[Zn^{2+}] = x$ y $[OH^-] = 2x$ y se tiene

$$\begin{array}{ccccc} Zn(OH)_2(s) & \rightleftharpoons & Zn^{2+}(ac) & + & 2OH^-(ac) \\ x \text{ mol/L} & \Longrightarrow & x\,M & & 2x\,M \end{array}$$

Sustituyendo en la expresión del producto de solubilidad se obtiene

$$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = (x)(2x)^2 = 4.5 \times 10^{-17}$$

$$4x^3 = 4.5 \times 10^{-17} \quad ; \quad x^3 = 11 \times 10^{-18} \quad ; \quad x = 2.2 \times 10^{-6}$$

$$x = \text{solubilidad molar de } Zn(OH)_2 = 2.2 \times 10^{-6} \text{ mol de } Zn(OH)_2/L$$

$$[Zn^{2+}] = x = 2.2 \times 10^{-6}\,M \qquad y \qquad [OH^-] = 2x = 4.4 \times 10^{-6}\,M$$

Ahora se puede calcular la masa de $Zn(OH)_2$ disuelta en un litro de solución saturada.

$$\frac{?\text{ g de } Zn(OH)_2}{L} = \frac{2.2 \times 10^{-6} \text{ mol de } Zn(OH)_2}{L} \times \frac{99 \text{ g de } Zn(OH)_2}{1 \text{ mol de } Zn(OH)_2} = 2.2 \times 10^{-4} \text{ g de } Zn(OH)_2/L$$

Un litro de solución saturada de $Zn(OH)_2$ contiene sólo 0.00022 g de $Zn(OH)_2$ disuelto.

Ahora debe resolver el ejercicio 16.

NALICE

El $[OH^-]$ es el doble de la solubilidad molar del $Zn(OH)_2$ debido a que cada unidad formular de $Zn(OH)_2$ produce dos OH^-.

Sugerencia para resolver problemas La disolución de una base poco soluble no es un problema de K_b

La expresión de K_{ps} describe el equilibrio entre un compuesto poco soluble y sus iones. En el ejemplo 20.3*b*) uno de los iones es OH^-. Una expresión de K_b describe el equilibrio entre una especie básica *soluble*, por ejemplo, la molécula de amoniaco o el ion acetato, y el producto que forma en solución, incluyendo al OH^-. ¿Puede advertir por qué la disolución de $Zn(OH)_2$ no es un problema de K_b? Sin embargo, a pesar de que no se trata de un problema formal de K_b, es posible determinar el pH de la solución (o pOH). Se encuentra que $[OH^-] = 4.4 \times 10^{-6}\,M$ en una solución *saturada* de $Zn(OH)_2$. A partir de esta concentración se puede obtener un pOH = 5.36 y un pH = 8.64. Una solución saturada de $Zn(OH)_2$ no es muy básica porque el $Zn(OH)_2$ es poco soluble en agua. La $[OH^-]$ es 44 veces mayor que en agua pura.

Efecto del ion común en cálculos de solubilidad

Note a partir de la sección 19.1 que el efecto del ion común es un caso especial del principio de LeChatelier. Por lo tanto, se aplica a equilibrios de solubilidad de la misma manera en la que se hace para otros equilibrios iónicos. El acetato de plata, $AgCH_3COO$, es una sal poco soluble:

$$AgCH_3COO \rightleftharpoons Ag^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

Si se agrega otra sal que proporcione uno de los iones del producto, por decir Ag^+ (del $AgNO_3$), esta reacción de disolución se desplaza hacia la *izquierda* (principio de LeChatelier). Por lo tanto, el efecto del ion común es un caso especial del principio de LeChatelier. En el ejemplo 20.4 se ilustra este efecto.

El tubo de la izquierda contiene una solución saturada de acetato de plata, $AgCH_3COO$. Cuando se agrega al tubo $AgNO_3$ 1 *M* el equilibrio

$$AgCH_3COO \rightleftharpoons Ag^+(ac) + CH_3COO^-(ac)$$

se desplaza a la izquierda y precipita más $AgCH_3COO$. Con esto se demuestra el efecto del ion común.

Ejemplo 20.4 Solubilidad molar y efecto del ion común

La K_{ps} del fluoruro de magnesio, MgF_2, es de 6.4×10^{-9}. *a*) Calcule la solubilidad molar del fluoruro de magnesio en agua pura. *b*) Calcule la solubilidad molar del fluoruro de magnesio en solución de fluoruro de sodio, NaF, 0.10 *M*. *c*) Compare la solubilidad en ambos casos.

Estrategia

Parte *a*): Se escriben las ecuaciones químicas apropiadas y la expresión del producto de solubilidad, se designan las concentraciones de equilibrio y por último se sustituyen en la expresión del producto de solubilidad. Parte *b*): Se verifica que el NaF es un compuesto iónico soluble y que se disocia por completo en sus iones. El MgF_2 es un compuesto poco soluble. Ambos compuestos producen iones F^-, de modo que éste es un problema de efecto del ion común. Se escriben las ecuaciones químicas apropiadas y la expresión del producto de solubilidad, se representan las concentraciones de equilibrio y se sustituyen en la expresión del producto de solubilidad. Parte *c*): Se comparan los valores de solubilidad molar mediante el cálculo de su relación.

Respuesta

***a*)** Sea x = solubilidad molar del MgF_2, una sal poco soluble.

$$\begin{array}{lcccl} MgF_2(s) & \rightleftharpoons & Mg^{2+}(ac) & + \; 2F^-(ac) & \text{(reversible)} \\ x \text{ mol/L} & \Longrightarrow & x\,M & 2x\,M & \end{array}$$

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$(x)(2x)^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$x = 1.2 \times 10^{-3}$$

$1.2 \times 10^{-3}\,M$ = solubilidad del MgF_2 en agua pura

***b*)** El NaF es una sal iónica soluble; por lo tanto, se produce 0.10 M de F^- en

$$\begin{array}{lcccl} NaF(s) & \xrightarrow{H_2O} & Na^+(ac) & + \; F^-(ac) & \text{(completa)} \\ 0.10\,M & \Longrightarrow & 0.10\,M & 0.10\,M & \end{array}$$

Sea y = solubilidad molar del MgF_2, una sal poco soluble.

$$\begin{array}{lcccl} MgF_2(s) & \rightleftharpoons & Mg^{2+}(ac) & + \; 2F^-(ac) & \text{(reversible)} \\ y \text{ mol/L} & \Longrightarrow & y\,M & 2y\,M & \end{array}$$

La $[F^-]$ total es 0.10 M del NaF *más* $2y$ M del MgF_2, o $(0.10 + 2y)$ M.

NALICE

Cuando una sal soluble y una sal poco soluble producen el mismo ion, la concentración de la sal poco soluble puede ignorarse.

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][F^-]^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

$$(y)(0.10 + 2y)^2 = 6.4 \times 10^{-9}$$

El MgF_2 se disuelve muy poco, de modo que y es pequeña. Esto sugiere que $2y \ll 0.10$, así que $0.10 + 2y \approx 0.10$. Por lo tanto,

$$(y)(0.10)^2 = 6.4 \times 10^{-9} \qquad \text{y} \qquad y = 6.4 \times 10^{-7}$$

$6.4 \times 10^{-7}\,M$ = solubilidad molar de MgF_2 en NaF 0.10 M

***c*)** La relación entre la solubilidad molar en agua y la solubilidad molar en una solución de NaF 0.10 M es

$$\frac{\text{solubilidad molar (en } H_2O)}{\text{solubilidad molar (en solución de NaF)}} = \frac{1.2 \times 10^{-3}\,M}{6.4 \times 10^{-7}\,M} = \frac{1900}{1}$$

La solubilidad molar del MgF_2 en NaF 0.10 M (6.4×10^{-7} M) es aproximadamente 1900 veces menor que en agua pura (1.2×10^{-3} M).

Ahora debe resolver los ejercicios 20 y 26.

ALGO MÁS

Efecto de la hidrólisis en la solubilidad

En la sección 18.8 se estudió la hidrólisis de los aniones de ácidos débiles. Por ejemplo, se vio que para los iones CH_3COO^- y los iones CN^-

$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^- \qquad K_b = \frac{[CH_3COOH][OH^-]}{[CH_3COO^-]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

$$CN^- + H_2O \rightleftharpoons HCN + OH^- \qquad K_b = \frac{[HCN][OH^-]}{[CN^-]} = 2.5 \times 10^{-5}$$

Se puede observar que K_b del CN^-, el anión de un ácido *muy* débil, es mucho mayor que K_b del CH_3COO^-, el anión de un ácido mucho más fuerte. Esto indica que en soluciones de la misma concentración, los iones CN^- se hidrolizan en mucho mayor grado que los iones CH_3COO^-. Por lo tanto, se espera que la hidrólisis tenga un efecto mucho mayor en la solubilidad de los cianuros, como el AgCN, que en la solubilidad de los acetatos, como el $AgCH_3COO$. En efecto, es lo que se observa.

La hidrólisis reduce la concentración de los aniones de los ácidos débiles, como el F^-, CO_3^{2-}, CH_3COO^- y CN^-, de suerte que su efecto debe tomarse en cuenta cuando se efectúan cálculos de solubilidad muy precisos. Sin embargo, este efecto de la hidrólisis sobre la solubilidad de compuestos poco solubles está fuera del alcance de este capítulo.

Cociente de reacción en reacciones de precipitación

Otra aplicación del principio del producto de solubilidad se da en el cálculo de la concentración máxima de iones que pueden coexistir en solución. A partir de esos cálculos puede determinarse si se formará un **precipitado** en una solución dada. El cociente de reacción, Q (sección 17.4), es de utilidad en tales decisiones. Se hará una comparación de Q_{ps} y K_{ps}.

Si $Q_{ps} < K_{ps}$	Se favorece el proceso directo No hay precipitación; si hay sólido, se puede disolver más sólido
Si $Q_{ps} = K_{ps}$	La solución está *exactamente* saturada El sólido y la solución están en equilibrio; no se favorece el proceso directo ni el inverso
Si $Q_{ps} > K_{ps}$	Se favorece el proceso inverso Hay precipitación para formar más sólido

Hay que recordar que el cociente de reacción tiene la misma forma algebraica de la constante de equilibrio, pero las concentraciones en Q no son, por necesidad, concentraciones al equilibrio. Recuerde también que los sólidos no aparecen en la expresión para K_{ps} o para Q_{ps}.

Ejemplo 20.5 Predicción de formación de un precipitado

Si se mezclan 100 mL de sulfato de sodio, Na_2SO_4, 0.00075 M con 50 mL de cloruro de bario, $BaCl_2$, 0.015 M, ¿se formará precipitado?

Estrategia

Se están mezclando soluciones de dos sales iónicas solubles. Primero se calcula la cantidad de cada soluto en el momento de mezclarlos. A continuación se calcula la molaridad de cada soluto *en el momento que se están mezclando*. En seguida se calcula la concentración de cada ion en la *nueva solución*. Ahora se hace la pregunta: "¿Cualquier combinación de los iones de esta solución *podría* formar un compuesto poco soluble?" Consideramos los tipos de compuestos mezclados y determinamos si la reacción podría ocurrir o no. Tanto el Na_2SO_4 como el $BaCl_2$ son sales iónicas solubles. En el momento de mezclar, la nueva solución contiene una mezcla de iones Na^+, SO_4^{2-}, Ba^{2+} y Cl^-. Debemos considerar la posibilidad de formar dos nuevos compuestos, NaCl y $BaSO_4$.

i) El cloruro de sodio es un componente iónico soluble, de modo que el Na^+ y el Cl^- no se combinan para producir un precipitado en soluciones acuosas diluidas.
ii) El $BaSO_4$, sin embargo, es un compuesto muy poco soluble, así que la respuesta es "sí, el Ba^{2+} y el SO_4^{2-} *pueden* formar $BaSO_4$". Calculamos Q_{ps} y se compara con K_{ps} para determinar si se va a formar $BaSO_4$ sólido.

Respuesta

Se calcula la *cantidad* de cada soluto en el momento de mezclarlos.

$$\underline{?}\ \text{mmol de } Na_2SO_4 = 100\text{ mL} \times \frac{0.00075\text{ mmol de } Na_2SO_4}{\text{mL}} = 0.075\text{ mmol de } Na_2SO_4$$

$$\underline{?}\ \text{mmol de } BaCl_2 = 50\text{ mL} \times \frac{0.015\text{ mmol de } BaCl_2}{\text{mL}} = 0.75\text{ mmol de } BaCl_2$$

Cuando se mezclan soluciones acuosas *diluidas*, sus volúmenes pueden sumarse para obtener el volumen de la solución resultante.

$$\text{volumen de la mezcla de soluciones} = 100\text{ mL} + 50\text{ mL} = 150\text{ mL}$$

A continuación se calcula la *molaridad de cada soluto en el momento de mezclarlos.*

$$M_{Na_2SO_4} = \frac{0.075\text{ mmol de } Na_2SO_4}{150\text{ mL}} = Na_2SO_4\ 0.00050\ M$$

$$M_{BaCl_2} = \frac{0.75\text{ mmol de } BaCl_2}{150\text{ mL}} = BaCl_2\ 0.0050\ M$$

Ahora se calcula la *concentración de cada ion* en la nueva solución.

$$\begin{array}{lcccl} Na_2SO_4(s) & \xrightarrow{100\%} & 2Na^+(ac) & + \ SO_4^{2-}(ac) & \text{(completa)} \\ 0.00050\ M & \Longrightarrow & 0.0010\ M & 0.00050\ M & \end{array}$$

$$\begin{array}{lcccl} BaCl_2(s) & \xrightarrow{100\%} & Ba^{2+}(ac) & + \ 2Cl^-(ac) & \text{(completa)} \\ 0.0050\ M & \Longrightarrow & 0.0050\ M & 0.010\ M & \end{array}$$

El $BaSO_4$ sólido se precipitará desde la solución si $Q_{ps} > K_{ps}$ para $BaSO_4$ 1.1×10^{-10}. Sustituyendo $[Ba^{2+}] = 0.0050\ M$ y $[SO_4^{2-}] = 0.00050\ M$ en la expresión de Q_{ps} para $BaSO_4$ tenemos que

$$Q_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = (5.0 \times 10^{-3})(5.0 \times 10^{-4}) = 2.5 \times 10^{-6} \qquad (Q_{ps} > K_{ps})$$

Como $Q_{ps} > K_{ps}$ precipitará $BaSO_4$ sólido hasta que $[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$ sea exactamente igual a K_{ps} del $BaSO_4$.

Ahora debe resolver los ejercicios 28 y 30.

ANALICE

Note que la molaridad puede ser expresada como mol/l o como mmol/mL. Debido a que las cantidades de iones disueltos en este problema son tan pequeñas, es conveniente expresar la molaridad como mmol/mL.

▶ Hay que recordar que *Q* tiene la misma forma de la constante de equilibrio, en este caso K_{ps}, pero las concentraciones no son, necesariamente, concentraciones de equilibrio.

Sugerencia para resolver problemas Detección de precipitados

El ojo humano no es un dispositivo de detección muy sensible. Como regla práctica, un precipitado puede verse a simple vista si $Q_{ps} > K_{ps}$ por un factor de 1000. En el ejemplo 20.5,

Q_{ps} excede a K_{ps} por un factor de $\dfrac{2.5 \times 10^{-6}}{1.1 \times 10^{-10}} = 2.3 \times 10^4 = 23\ 000$. Por lo que es posible ver la formación del precipitado de $BaSO_4$. Las técnicas modernas permiten detectar cantidades de precipitado más pequeñas.

© Charles Steele

Cuando se muelen juntos el sólido blanco yoduro de potasio, KI, el sólido blanco nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$, se forma un poco del sólido amarillo yoduro de plomo(II), PbI_2.

Ejemplo 20.6 Inicio de la precipitación

¿Qué $[Ba^{2+}]$ es necesaria para iniciar la precipitación de $BaSO_4$ de una solución de Na_2SO_4 0.0015 *M*? Suponga que el Ba^{2+} proviene de la adición de un compuesto iónico soluble como el $BaCl_2$. Para el $BaSO_4$, $K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$.

Estrategia

Estos son los compuestos del ejemplo 20.5. Se sabe que el Na_2SO_4 es un compuesto iónico soluble y que la molaridad del SO_4^{2-} es igual a la molaridad de la solución de Na_2SO_4. Se tiene el K_{ps} para el $BaSO_4$ y se despeja $[Ba^{2+}]$.

Respuesta

Como el Na_2SO_4 es un compuesto iónico soluble, se sabe que $[SO_4^{2-}] = 0.0015\ M$. Se usa el valor de K_{ps} del $BaSO_4$ para calcular la $[Ba^{2+}]$ que se necesita para que Q_{ps} sea exactamente igual a K_{ps}.

$$[Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1.1 \times 10^{-10}$$

$$[Ba^{2+}] = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{[SO_4^{2-}]} = \frac{1.1 \times 10^{-10}}{1.5 \times 10^{-3}} = 7.3 \times 10^{-8}\ M$$

La adición de $BaCl_2$ suficiente para dar la concentración del ion bario de $7.3 \times 10^{-8}\ M$ *satisface exactamente* el K_{ps} del $BaSO_4$; esto es, $Q_{ps} = K_{ps}$. Aun así, se necesita un poco más de $BaCl_2$ para que Q_{ps} exceda a K_{ps} y ocurra la precipitación de $BaSO_4$. Por lo tanto,

$$[Ba^{2+}] > 7.3 \times 10^{-8}\ M \qquad \text{(para iniciar la precipitación del } BaSO_4\text{)}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 29.

ANALICE

Para una sal 1:1, puede realizar la siguiente lista de cotejo cualitativa. Podemos tomar la raíz cuadrada del valor K_{ps} del $BaSO_4$ para obtener las concentraciones en solución de los iones Ba^{2+} y SO_4^{2-} para una solución saturada: $[Ba^{2+}] = [SO_4^{2-}] \approx 1 \times 10^{-5}\ M$. Debido a que el $[SO_4^{2-}]$ del Na_2SO_4 se encuentra tan sólo dos órdenes de magnitud por arriba que ($1.5 \times 10^{-3}\ M$), el concepto común de ion debería decirnos que el $[Ba^{2+}]$ necesita estar tan sólo dos órdenes de magnitud por debajo (menos de $1 \times 10^{-7}\ M$).

Es común que se requiera eliminar un ion de una solución mediante la formación de un compuesto insoluble (como en la purificación de agua). Se utilizan los valores de K_{ps} para calcular la concentración de iones que se mantienen en solución *luego* de que ha ocurrido la precipitación.

Ejemplo 20.7 Concentración del ion común

Suponga que se quiere recuperar plata de una solución acuosa que contiene un compuesto soluble de plata como $AgNO_3$ por precipitación de cloruro de plata insoluble, AgCl. Como fuente de Cl^- puede usarse un compuesto iónico soluble como NaCl. ¿Cuál es la concentración mínima de ion cloruro que se necesita para bajar la concentración de ion plata disuelto a un máximo de $1.0 \times 10^{-9}\ M$? El K_{ps} del AgCl es de 1.8×10^{-10}.

Estrategia

Se tienen el K_{ps} del AgCl y la $[Ag^+]$ de equilibrio requerida, así que se despeja $[Cl^-]$.

Respuesta

La ecuación de la reacción de interés y la K_{ps} del AgCl son

$$AgCl(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Cl^-(ac) \qquad y \qquad [Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

Para determinar la $[Cl^-]$ necesaria para reducir la $[Ag^+]$ a $1.0 \times 10^{-9}\ M$, se despeja $[Cl^-]$ de la expresión de K_{ps}.

$$[Cl^-] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[Ag^+]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-9}} = Cl^-\ 0.18\ M$$

Para bajar la $[Ag^+]$ a $1.0 \times 10^{-9}\ M$ (0.00000011 g de Ag^+/L), debe agregarse NaCl hasta que $[Cl^-] = 0.18\ M$ en la solución.

Ahora debe resolver el ejercicio 32.

▶ La recuperación de plata de soluciones que se usan en el revelado y fijación de las placas fotográficas y copias en blanco y negro presenta este problema. La plata es metal costoso y su recuperación es redituable. Es más, si no se recuperaran, los iones de plata se convertirían en un contaminante indeseable en las redes de suministro de agua.

© Charles Steele

Cuando se agregan iones cloruro a una solución que contiene iones plata precipita cloruro de plata.

20.4 Precipitación fraccionada $Q_{ps} \geq K_{ps}$

▶ En esta solución también se hallan presentes cationes como Na^+ o K^+ como iones espectadores necesarios para balancear la carga.

En ocasiones se desea eliminar ciertos iones selectos de una solución y dejar otros con propiedades semejantes en la solución. Este proceso de separación se conoce con el nombre de **precipitación fraccionada**. Considere una solución que contiene iones Cl^-, Br^- y I^-. Estos iones haluro son aniones de elementos de la misma familia de la tabla periódica. Se espera que tengan propiedades semejantes. Sin embargo, también se espera que posean algunas propiedades distintas y eso es lo que se encuentra. Considere el producto de solubilidad de estos haluros de plata.

Compuesto	Producto de solubilidad
AgCl	1.8×10^{-10}
AgBr	3.3×10^{-13}
AgI	1.5×10^{-16}

ANALICE

Debido a que todos estos compuestos tienen la misma relación iónica 1:1, se pueden comparar sus valores relativos K_{ps} y las solubilidades de estos compuestos.

Estos valores de K_{ps} indican que el AgI es menos soluble que el AgBr y que éste es menos soluble que el AgCl. El fluoruro de plata es muy soluble en agua. Esto es lo que se espera con base en las interacciones más débiles entre las moléculas de agua y los grandes iones haluro los cuales tienen su carga esparcida sobre una mayor área de superficie. Esto reduce la capacidad de las moléculas de agua para solvatar y retirar los iones grandes del sólido.

Ejemplo 20.8 Concentración necesaria para iniciar la precipitación

A una solución que tiene 0.0010 *M* de NaCl, NaBr y NaI se agrega poco a poco nitrato de plata sólido. Calcule la $[Ag^+]$ que se necesita para iniciar la precipitación de cada haluro de plata. Para $K_{ps}(AgI) = 1.5 \times 10^{-16}$; $K_{ps}(AgBr) = 3.3 \times 10^{-13}$; $K_{ps}(AgCl) = 1.8 \times 10^{-10}$.

▶ El NaCl, NaBr, NaI, $AgNO_3$ y $NaNO_3$ son compuestos solubles que están disociados por completo en solución acuosa diluida. Por lo tanto, no los necesitamos en este problema.

▶ Se omite el cambio de volumen en extremo pequeño que causa la adición de $AgNO_3$ sólido.

Estrategia

Se tiene una solución que contiene igual concentración de iones Cl^-, Br^- y I^- y todos forman sales insolubles de plata. A continuación se agregan con lentitud iones Ag^+. Se utiliza el K_{ps} de cada uno para determinar la $[Ag^+]$ que debe excederse para iniciar la precipitación de cada sal, como se hizo en el ejemplo 20.6.

Respuesta

Se calcula la $[Ag^+]$ necesaria para iniciar la precipitación de cada haluro de plata. El producto de solubilidad del AgI es

$$[Ag^+][I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$$

$[I^-] = 1.0 \times 10^{-3}\ M$ de modo que la $[Ag^+]$ que debe quedar excedida para iniciar la precipitación del AgI es

$$[Ag^+] = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{[I^-]} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.5 \times 10^{-13}\ M$$

▶ No se está sugiriendo que se agregue una solución de $AgNO_3$ 1.5×10^{-13} *M*. Se está destacando el hecho de que cuando se haya agregado suficiente $AgNO_3$ a la solución para hacer que $[Ag^+] > 1.5 \times 10^{-13}\ M$, el AgI empiece a precipitar.

Por lo tanto, el AgI debe comenzar a precipitar cuando $[Ag^+] > 1.5 \times 10^{-13}\ M$.

Repitiendo este tipo de cálculo para el bromuro de plata se obtiene

$$[Ag^+][Br^-] = 3.3 \times 10^{-13}$$

$$[Ag^+] = \frac{3.3 \times 10^{-13}}{[Br^-]} = \frac{3.3 \times 10^{-13}}{1.0 \times 10^{-3}} = 3.3 \times 10^{-10}\ M$$

Por lo tanto, se necesita que $[Ag^+] > 3.3 \times 10^{-10}\ M$ para que inicie la precipitación de AgBr.

Para que inicie la precipitación de AgCl,

$$[Ag^+][Cl^-] = 1.8 \times 10^{-10}$$

$$[Ag^+] = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{[Cl^-]} = \frac{1.8 \times 10^{-10}}{1.0 \times 10^{-3}} = 1.8 \times 10^{-7}\ M$$

Es necesario que la $[Ag^+] > 1.8 \times 10^{-7}\ M$.

Sugerencia para resolver problemas

Debido a la relación iónica simple 1:1, es relativamente sencillo estimar y corroborar la respuesta sin una calculadora. La raíz cuadrada del valor K_{ps} del AgI (simplificado a 1×10^{-16}) da $[Ag^+] = [I^-] \approx 1 \times 10^{-8}\ M$. El $[I^-]$ inicial del NaI agregado es $1 \times 10^{-3}\ M$, lo cual es cinco unidades de magnitud mayor. El concepto común de ion y la relación 1:1 nos dicen que la $[Ag^+]$ necesaria para iniciar la precipitación debe ser cinco órdenes de magnitud más pequeña que $1 \times 10^{-8}\ M$, o cerca de $1 \times 10^{-13}\ M$.

Estimaciones similares pueden hacerse en cálculos con AgBr y el AgCl para corroborar sus respuestas. El ejemplo del AgBr es un poco más complicado debido a la potencia impar de su valor K_{ps} (3.3×10^{-13}) que no puede ser simplemente dividido entre dos para estimar la raíz cuadrada de la potencia de 10. Cambiar esto a 33×10^{-14} simplifica la estimación de la raíz cuadrada hasta aproximadamente $6 \times 10^{-7} \approx [Ag^+] = [Br^-]$. El $[Br^-] = 1 \times 10^{-3}\ M$ inicial, el cual es un poco más grande que tres órdenes de magnitud de $6 \times 10^{-7}\ M$. Por lo tanto, la $[Ag^+]$ para iniciar la precipitación debería estar un poco por arriba de tres órdenes de magnitud más pequeña, o cerca de $1 \times 10^{-10}\ M$.

Mediante este cálculo se puede advertir que cuando se agrega $AgNO_3$ poco a poco a una solución que tiene 0.0010 M de NaCl, NaBr y NaI, el AgI precipita primero, el AgBr lo hace en seguida y por último el AgCl.

También puede calcularse la cantidad de una sal que precipita antes de que otra sal se comience a formar en un experimento de precipitación fraccionada.

▶ Conforme se va agregando $AgNO_3$ a la solución que contiene los iones Cl^-, Br^- y I^-, algo de AgBr y AgCl se precipita *localmente*. Sin embargo, al agitar la solución, el AgBr y el AgCl se vuelven a disolver ya que la $[Ag^+]$ no es lo suficientemente grande para exceder el valor de K_{ps} en la solución *total*.

Ejemplo 20.9 Precipitación fraccionada

Haciendo referencia al ejemplo 20.8. *a*) Calcule el porcentaje de I^- que precipita antes de que lo haga el AgBr. *b*) Calcule los porcentajes de I^- y Br^- que precipitan antes de que ocurra la precipitación del Cl^-.

Estrategia

Del ejemplo 20.8 se sabe que la $[Ag^+]$ debe excederse para que inicie la precipitación de los tres haluros de plata, AgI, AgBr y AgCl. Se emplea cada valor de $[Ag^+]$ junto con la expresión de K_{ps} apropiada, a la vez, para obtener la concentración de cada ion haluro que permanece en solución (sin precipitar). Estas concentraciones de ion haluro se expresan como porcentaje que no precipita. Por último, se resta cada uno del 100% exactamente para obtener el porcentaje de cada haluro que precipita.

Respuesta

a) En el ejemplo 20.8 se encontró que el AgBr comienza a precipitar cuando $[Ag^+] > 3.3 \times 10^{-10}\ M$. Este valor de $[Ag^+]$ puede sustituirse en la expresión de K_{ps} del AgI para determinar la $[I^-]$ que queda *sin precipitar* cuando el AgBr comienza a precipitar.

▶ En el ejemplo 20.7 se efectuó un cálculo semejante, pero no se expresó el resultado en términos de porcentaje de un ion precipitado.

$$[Ag^+][I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$$

$$[I^-]_{\text{sin ppt}} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{[Ag^+]} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{3.3 \times 10^{-10}} = 4.5 \times 10^{-7}\ M$$

El porcentaje de I^- que no ha precipitado es

$$\%\ I^-_{\text{sin ppt}} = \frac{[I^-]_{\text{sin ppt}}}{[I^-]_{\text{orig}}} \times 100\% = \frac{4.5 \times 10^{-7}\ M}{1.0 \times 10^{-3}\ M} \times 100\%$$

$$= 0.045\%\ I^- \text{ que no precipitó}$$

En consecuencia, el 99.955% del I^- precipita *antes* de que el AgBr comience a precipitar.

▶ Se resta *exactamente* el 0.045% del 100%. Por lo tanto, *no* se han violado las reglas de las cifras significativas.

b) Mediante cálculos semejantes se demuestra que *exactamente antes* de que el AgCl comience a precipitar, $[Ag^-] = 1.8 \times 10^{-7}\ M$ y la $[I^-]$ que no precipita se calculó en la parte *a*).

$$[Ag^+][I^-] = 1.5 \times 10^{-16}$$

$$[I^-]_{\text{sin ppt}} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{[Ag^+]} = \frac{1.5 \times 10^{-16}}{1.8 \times 10^{-7}} = 8.3 \times 10^{-10}\ M$$

© Charles Steele

El AgCl recién precipitado es blanco (*izquierda*), el AgBr es amarillo muy pálido (*centro*) y el AgI es amarillo pálido (*derecha*). La polarizabilidad de estos aniones haluros aumenta en el orden $Cl^- < Br^- < I^-$. Los colores de los haluros de plata se vuelven más intensos en la misma dirección. La solubilidad de los haluros de plata aumenta en dirección opuesta.

El porcentaje de I^- que no ha precipitado exactamente antes de que precipite el AgCl es

$$\%I^-_{\text{sin ppt}} = \frac{[I^-]_{\text{sin ppt}}}{[I^-]_{\text{orig}}} \times 100\% = \frac{8.3 \times 10^{-10}\,M}{1.0 \times 10^{-3}\,M} \times 100\%$$
$$= 0.000083\%\ I^- \text{ que no precipitó}$$

Por lo tanto, el 99.999917% del I^- precipita antes de que inicie la precipitación del AgCl.

Un cálculo semejante de la cantidad de Br^- que precipita exactamente antes de que comience la precipitación del AgCl da

$$[Ag^+][Br^-] = 3.3 \times 10^{-13}$$

$$[Br^-]_{\text{sin ppt}} = \frac{3.3 \times 10^{-13}}{[Ag^+]} = \frac{3.3 \times 10^{-13}}{1.8 \times 10^{-7}} = 1.8 \times 10^{-6}\,M$$

$$\%\ Br^-_{\text{sin ppt}} = \frac{[Br^-]_{\text{sin ppt}}}{[Br^-]_{\text{orig}}} \times 100\% = \frac{1.8 \times 10^{-6}\,M}{1.0 \times 10^{-3}\,M} \times 100\%$$
$$= 0.18\%\ Br^- \text{que no precipitó}$$

Por consiguiente, el 99.82% del Br^- precipita antes de que el AgCl comience a precipitar.

Ahora debe resolver en los ejercicios 36 y 38.

Se describieron las reacciones que tienen lugar cuando se agrega poco a poco $AgNO_3$ sólido a una solución que es 0.0010 M en Cl^-, Br^- y I^-. El yoduro de plata comienza a precipitar primero; el 99.955% de I^- precipita antes de que se inicie la formación de AgBr sólido. A continuación comienza a precipitar el AgBr; el 99.82% del Br^- y el 99.999917% del I^- precipitan antes de que inicie la formación de AgCl sólido. Con esto se demuestra que estos iones pueden separarse con eficacia por precipitación fraccionada.

© James Morgenthaler

Vaciar solución de sulfato de amonio en una solución de nitrato de cadmio da un precipitado de sulfato de cadmio.

$$(NH_4)_2S + Cd(NO_3)_2 \longrightarrow CdS(s) + 2NH_4NO_3$$

El sulfato de cadmio es usado como pigmento en las pinturas de aceite de los artistas.

20.5 Equilibrios simultáneos donde intervienen compuestos poco solubles

Muchos ácidos y bases débiles reaccionan con muchos iones metálicos para formar compuestos insolubles. En estos casos, debe tomarse en cuenta el equilibrio del ácido débil o base débil, así como el equilibrio de solubilidad. Los ejemplos más comunes comprenden la reacción de iones metálicos con amoniaco acuoso para formar hidróxidos metálicos insolubles.

Ejemplo 20.10 Equilibrios simultáneos

Se prepara una solución que es 0.10 M en nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$, y 0.10 M en amoniaco acuoso, una base débil. ¿Precipitará hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$ de esta solución? La K_{ps} del $Mg(OH)_2$ es de 1.5×10^{-11} y K_b del NH_3 acuoso es de 1.8×10^{-5}.

Estrategia

Primero se escriben ecuaciones de las dos reacciones *reversibles* y su expresión de la constante de equilibrio correspondiente. Se advierte que en ambas expresiones de la constante de equilibrio aparece $[OH^-]$. Del enunciado del problema se sabe la concentración del Mg^{2+}. Se emplea la expresión de K_b del NH_3 acuoso para obtener $[OH^-]$. Por último se calcula Q_{ps} del $Mg(OH)_2$ y se compara con su K_{ps}.

Respuesta

Deben considerarse dos equilibrios y sus respectivas expresiones de la constante de equilibrio.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \qquad K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

La $[OH^-]$ del $NH_3(ac)$ 0.10 M se calcula como en el ejemplo 18.14.

$$\underset{(0.10 - x)\,M}{NH_3(ac)} + H_2O(\ell) \rightleftharpoons \underset{x\,M}{NH_4^+(ac)} + \underset{x\,M}{OH^-(ac)}$$

$$\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(x)(x)}{(0.10 - x)} \quad ; \quad x = 1.3 \times 10^{-3}\,M = [OH^-]$$

El nitrato de magnesio es un compuesto iónico soluble, de modo que $[Mg^{2+}] = 0.10\,M$. Ahora que se conocen la $[Mg^{2+}]$ y la $[OH^-]$, se calcula Q_{ps} del $Mg(OH)_2$.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = Q_{ps}$$

$$(0.10)(1.3 \times 10^{-3})^2 = 1.7 \times 10^{-7} = Q_{ps}$$

$K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$, de modo que $Q_{ps} > K_{ps}$.

Por lo tanto, se precipitará $Mg(OH)_2$ al bajar $[Mg^{2+}]$ y $[OH^-]$ hasta que $Q_{ps} = K_{ps}$.

Ahora debe resolver el ejercicio 46.

NALICE

Se calculó la $[OH^-]$ que se genera en la ionización del NH_3 acuoso 0.10 M. *Ésta es la concentración al equilibrio de OH^- en esta solución. ¡No hay razón para duplicar este valor cuando se introduce en la expresión de K_{ps}!* Pero necesitamos elevarlo a la potencia del coeficiente 2 en la expresión de equilibrio de $Mg(OH)_2$.

En el ejemplo 20.11 se muestra cómo se puede calcular la concentración de una base débil que se requiere para iniciar la precipitación de un hidróxido metálico insoluble.

Ejemplo 20.11 Equilibrios simultáneos

¿Qué concentración de amoniaco acuoso se necesita para iniciar la precipitación de $Mg(OH)_2$ de una solución de $Mg(NO_3)_2$ 0.10 M? Vea el ejemplo 20.10.

Estrategia

Se tienen las mismas reacciones y expresiones de las constantes de equilibrio del ejemplo 20.10. Se tiene también $[Mg^{2+}]$ y, por lo tanto, se usa la expresión de K_{ps} para calcular la $[OH^-]$ que se necesita para iniciar la precipitación. Por último se calcula la molaridad de la solución de NH_3 acuoso que aportará la $[OH^-]$ que se busca.

Respuesta

Deben considerarse dos equilibrios y sus respectivas expresiones de la constante de equilibrio.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \qquad K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

Se calcula la $[OH^-]$ que se necesita para iniciar la precipitación del $Mg(OH)_2$ cuando $[Mg^{2+}] = 0.10\,M$.

$$K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{1.5 \times 10^{-11}}{[Mg^{2+}]} = \frac{1.5 \times 10^{-11}}{0.10} = 1.5 \times 10^{-10} \qquad [OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}\,M$$

Por lo tanto, $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}\,M$ para iniciar la precipitación del $Mg(OH)_2$.

Ahora se utiliza el equilibrio del NH_3 como base débil para encontrar la $[NH_3]$ que producirá $1.2 \times 10^{-5}\,M$ de OH^-. Sea x la $[NH_3]$ *original*.

$$\underset{(x - 1.2 \times 10^{-5})\,M}{NH_3(ac)} + H_2O(\ell) \rightleftharpoons \underset{1.2 \times 10^{-5}\,M}{NH_4^+(ac)} + \underset{1.2 \times 10^{-5}\,M}{OH^-(ac)}$$

$$K_b = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]} = 1.8 \times 10^{-5} = \frac{(1.2 \times 10^{-5})(1.2 \times 10^{-5})}{x - 1.2 \times 10^{-5}}$$

$$1.8 \times 10^{-5}\,x - 2.16 \times 10^{-10} = 1.44 \times 10^{-10}$$

$$1.8 \times 10^{-5}\,x = 3.6 \times 10^{-10} \quad \text{de donde} \quad x = 2.0 \times 10^{-5}\,M = [NH_3]_{orig}$$

La solución debe ser apenas ligeramente superior a $2.0 \times 10^{-5}\,M$ en NH_3 para iniciar la precipitación de $Mg(OH)_2$ de una solución de $Mg(NO_3)_2$ 0.10 M.

NALICE

Recuerde que x representa la concentración *original* de la base débil NH_3. El valor pequeño de K_b nos dice que como 1.2×10^{-5} y x son de magnitud comparable, ninguna puede descartarse en el término ($x = 1.2 \times 10^{-5}$).

Una solución que contenga una base débil puede amortiguarse (por adición de una sal de la base débil) para disminuir su basicidad. En estas soluciones pueden permanecer concentraciones significativas de algunos iones metálicos que forman hidróxidos insolubles, como lo muestra el ejemplo 20.12.

Ejemplo 20.12 Equilibrios simultáneos

¿Cuál es la cantidad mínima de moles de NH_4Cl que debe agregarse a 1.0 litro de solución que tiene 0.10 *M* de $Mg(NO_3)_2$ *y* 0.10 *M* de NH_3 para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$?

Estrategia

Estos son los mismos compuestos, en las mismas concentraciones, que se utilizaron en el ejemplo 20.10. Como se conoce $[Mg^{2+}]$, debe encontrarse la $[OH^-]$ máxima que puede existir en la solución *sin que se exceda* el K_{ps} del $Mg(OH)_2$. Entonces se calcula la mínima concentración de NH_4Cl que se necesita para amortiguar la solución de NH_3 para mantener la $[OH^-]$ por debajo del valor calculado.

▶ En el ejemplo 20.10 se encontró que $Mg(OH)_2$ precipita de una solución que es 0.10 *M* en $Mg(NO_3)_2$ y 0.10 *M* en NH_3.

Respuesta

La acción amortiguadora del NH_4Cl en presencia de NH_3 hace disminuir la concentración de OH^-. De nuevo se tienen dos equilibrios.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac) \qquad K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac) \qquad K_b = 1.8 \times 10^{-5}$$

Para obtener la *máxima* $[OH^-]$ *que puede existir en solución sin causar precipitación*, se sustituye $[Mg^{2+}]$ en el K_{ps} del $Mg(OH)_2$.

$$[Mg^{2+}][OH^-]^2 = 1.5 \times 10^{-11}$$

$$[OH^-]^2 = \frac{1.5 \times 10^{-11}}{[Mg^{2+}]} = \frac{1.5 \times 10^{-11}}{0.10} = 1.5 \times 10^{-10}$$

$$[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}\ M \qquad \text{(máxima } [OH^-] \text{ posible)}$$

▶ Es conveniente consultar el ejemplo 19.6 para recordar el tema de soluciones amortiguadoras.

Para evitar la precipitación de $Mg(OH)_2$ de *esta* solución, $[OH^-]$ debe ser igual o menor que 1.2×10^{-5} *M*. Se utiliza K_b del NH_3 acuoso para calcular la cantidad de moles de NH_4Cl que se necesita para amortiguar 1.0 L de NH_3 acuoso 0.10 *M* a fin de que $[OH^-] = 1.2 \times 10^{-5}$ *M*. Sea x = mol/L de NH_4Cl que se necesita.

$$\underset{x\,M}{NH_4Cl(ac)} \longrightarrow \underset{x\,M}{NH_4^+(ac)} + \underset{x\,M}{Cl^-(ac)} \qquad \text{(completa)}$$

$$\underset{(0.10 - 1.2 \times 10^{-5})\,M}{NH_3(ac)} + H_2O(\ell) \rightleftharpoons \underset{1.2 \times 10^{-5}\,M}{NH_4^+(ac)} + \underset{1.2 \times 10^{-5}\,M}{OH^-(ac)}$$

Puede suponerse que $(x + 1.2 \times 10^{-5}) \approx x$ y que $(0.10 - 1.2 \times 10^{-5}) \approx 0.10$.

$$\frac{(x)(1.2 \times 10^{-5})}{0.10} = 1.8 \times 10^{-5}$$

$$x = 0.15 \text{ mol de } NH_4^+ \text{ por litro de solución}$$

NALICE

$x = 0.15$ *M* NH_4^+ confirma que la aproximación de $x + 1.2 \times 10^{-5} \approx x$ que se utilizó previamente para simplificar los cálculos algebraicos fue adecuada.

La adición de 0.15 mol de NH_4Cl a 1.0 L de NH_3 acuoso 0.10 *M* hace disminuir la $[OH^-]$ a 1.2×10^{-5} *M* o menos. Por lo tanto, no se excede el K_{ps} del $Mg(OH)_2$ en esta solución y no se formará precipitado.

Ahora debe resolver los ejercicios 42 y 44.

En los ejemplos 20.10, 20.11 y 20.12 se ilustra un punto muy importante.

Todos los equilibrios relevantes deben satisfacerse cuando se requiere más de un equilibrio para describir una solución.

20.6 Disolución de precipitados; $Q_{ps} < K_{ps}$

Un precipitado se disuelve cuando la concentración de sus iones disminuye a tal grado que ya no se excede el K_{ps}, esto es, cuando $Q_{ps} < K_{ps}$. Por lo tanto, el precipitado se disuelve hasta que $Q_{ps} = K_{ps}$. El precipitado se puede disolver mediante varios tipos de reacciones. En todos se eliminan iones de la solución.

► Al igual que las demás constantes de equilibrio, la constante del producto de solubilidad es una medida termodinámica. Ésta indica el grado en el cual debe ocurrir una reacción, pero no indica la velocidad con que ocurre la reacción.

Conversión de un ion en electrolito débil

A continuación se ilustran tres casos específicos.

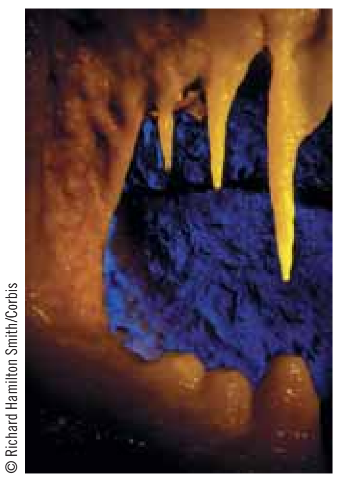
1. *Conversión de OH^- en H_2O*. El $Al(OH)_3$ insoluble se disuelve en ácidos. Los iones H^+ reaccionan con los iones OH^- [de la solución saturada de $Al(OH)_3$] para formar el electrolito débil H_2O. Esto hace que Q_{ps} $[Al^{3+}][OH^-]^3 < K_{ps}$, de suerte que el equilibrio de disolución se desplaza hacia la derecha y se disuelve el $Al(OH)_3$.

$$Al(OH)_3(s) \rightleftharpoons Al^{3+}(ac) + 3OH^-(ac)$$
$$3H^+(ac) + 3OH^-(ac) \longrightarrow 3H_2O(\ell)$$
$$\text{rxn global:}\quad Al(OH)_3(s) + 3H^+(ac) \longrightarrow Al^{3+}(ac) + 3H_2O(\ell)$$

2. *Conversión de NH_4^+ en NH_3*. Los iones amonio, de una sal como el NH_4Cl, disuelven al $Mg(OH)_2$ insoluble. Los iones NH_4^+ se combinan con los iones OH^- de la solución saturada de $Mg(OH)_2$. En esta reacción se forman los electrolitos débiles NH_3 y H_2O. El resultado es que $Q_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$, K_{ps} , y, en consecuencia, el $Mg(OH)_2$ se disuelve.

$$Mg(OH)_2(s) \rightleftharpoons Mg^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$
$$2NH_4^+(ac) + 2OH^-(ac) \longrightarrow 2NH_3(ac) + 2H_2O(\ell)$$
$$\text{rxn global:}\quad Mg(OH)_2(s) + 2NH_4^+(ac) \longrightarrow Mg^{2+}(ac) + 2NH_3(ac) + 2H_2O(\ell)$$

Este proceso, la disolución del $Mg(OH)_2$ en una solución de NH_4Cl, es el inverso de la reacción que se vio en el ejemplo 20.10. Ahí, el $Mg(OH)_2$ se precipitó de una solución de NH_3 acuoso.


© Richard Hamilton Smith/Corbis

La formación de estalactitas y estalagmitas en las cavernas de piedra caliza resulta de la disolución y reprecipitación de carbonato de calcio, $CaCO_3$.

3. *Conversión de S^{2-} en H_2S*. Los ácidos no oxidantes disuelven a casi todos los sulfuros metálicos insolubles. Por ejemplo, el HCl 6 *M* disuelve al MnS. Los iones H^+ se combinan con los iones S^{2-} para dar H_2S, un gas que sale de la solución en forma de burbujas. El resultado es $Q_{ps} = [Mn^{2+}][S^{2-}] < K_{ps}$ y, en consecuencia, el MnS se disuelve.

$$MnS(s) \rightleftharpoons Mn^{2+}(ac) + S^{2-}(ac)$$
$$S^{2-}(ac) + H_2O(\ell) \longrightarrow HS^-(ac) + OH^-(ac)$$
$$2H^+(ac) + HS^-(ac) + OH^-(ac) \longrightarrow H_2S(g) + H_2O(\ell)$$
$$\text{rxn global:}\quad MnS(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + H_2S(g)$$

NALICE

Al igual que el O^{2-}, el S^{2-} no existe en cantidades apreciables en solución acuosa. Esto se debe a que es lo suficientemente básico como para reaccionar con el H_2O para producir HS^- y OH^-, como se muestra en la segunda reacción de la parte 3.

© James W. Morgenthaler

El sulfuro de manganeso(II), MnS, es de color salmón. El MnS se disuelve en HCl 6 *M*. La solución resultante de $MnCl_2$ es rosa pálido.

Conversión de un ion en otra especie mediante una reacción rédox

Casi todos los sulfuros metálicos insolubles se disuelven en HNO_3 diluido caliente debido a que los iones NO_3^- oxidan a los iones S^{2-}, o en realidad a su producto de hidrólisis (HS^-), a azufre elemental. Con esto se eliminan los iones HS^- (y, por lo tanto, los iones S^{2-}) de una solución y se promueve la disolución de más sulfuro metálico.

$$3HS^-(ac) + 2NO_3^-(ac) + 5H^+(ac) \longrightarrow 3S(s) + 2NO(g) + 4H_2O(\ell)$$

► En ocasiones resulta conveniente ignorar la hidrólisis de los iones S^{2-} en solución acuosa. Dejar de lado la etapa de hidrólisis puede dar la falsa impresión de que los iones S^{2-} existen en solución. Sin embargo, la ecuación global iónica neta de esta reacción rédox es la misma considerando o no la hidrólisis de los iones S^{2-}.

El azufre elemental producido habitualmente reacciona con más HNO_3 para producir H_2SO_4 mediante la siguiente reacción.

$$S(s) + 2NO_3^-(ac) \longrightarrow + 2NO(g) + SO_4^{2-}(ac)$$

Considere al sulfuro de cobre(II), CuS, en equilibrio con sus iones. Este equilibrio está desplazado hacia la izquierda. La eliminación de los iones HS^- o S^{2-} por oxidación a azufre elemental favorece la reacción hacia la derecha y, en consecuencia, el CuS(s) se disuelve en HNO_3 diluido caliente.

$$\begin{aligned} CuS(s) &\rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \\ S^{2-}(ac) + H_2O(\ell) &\longrightarrow HS^-(ac) + OH^-(ac) \\ 3HS^-(ac) + 3OH^-(ac) + 8H^+(ac) + 2NO_3^-(ac) &\longrightarrow 3S(s) + 2NO(g) + 7H_2O(\ell) \\ S(s) + 2NO_3^-(ac) &\longrightarrow 2NO(g) + SO_4^{2-}(ac) \end{aligned}$$

Las primeras dos ecuaciones se multiplican por 3, se suman las tres ecuaciones y se cancelan términos semejantes. Con esto se obtiene la ecuación iónica neta de disolución del CuS(s) en HNO_3 diluido caliente.

$$3CuS(s) + 8NO_3^-(ac) + 8H^+(ac) \longrightarrow 3Cu^{2+}(ac) + 3SO_4^{2-}(s) + 8NO(g) + 4H_2O(\ell)$$

© James W. Morgenthaler

El sulfuro de cobre(II), CuS, es negro. Conforme el CuS se disuelve en HNO_3 6 *M*, parte del NO se oxida al gas café NO_2 con el O_2 del aire. Esto da como resultado una solución de iones Cu^{2+} (SO_4^{2-} y los contraaniones NO_3^-) que es azul.

Formación de iones complejos

Los cationes de muchos compuestos poco solubles pueden formar *iones complejos*. Esto suele llevar a la disolución del compuesto poco soluble. Algunos iones metálicos comparten pares de electrones que ceden moléculas y iones como NH_3, CN^-, OH^-, F^-, Cl^-, Br^- y I^- para formar enlaces covalentes coordinados con los iones metálicos. Los enlaces covalentes coordinados se forman a medida que esos grupos donadores de electrones (ligandos) reemplazan a las moléculas de agua de los iones metálicos hidratados. La disminución de la concentración de los iones metálicos hidratados hace que el equilibrio de solubilidad se desplace hacia la derecha.

▶ "Ligando" es el nombre que se da a un átomo o grupo de átomos unidos al elemento central en los iones complejos. Los ligandos son bases de Lewis.

Muchos compuestos de cobre(II) reaccionan con exceso de NH_3 acuoso para formar el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de color azul oscuro.

$$Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+}(ac)$$

La disociación de este ion complejo se representa como

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+}(ac) \rightleftharpoons Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac)$$

La constante de equilibrio de la disociación de un ion complejo recibe el nombre de su **constante de disociación, K_d.**

▶ Como en los casos anteriores, los corchetes exteriores representan la concentración molar. Los corchetes internos son parte de la fórmula del ion complejo.

$$K_d = \frac{[Cu^{2+}][NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 8.5 \times 10^{-13}$$

Hay que recordar que Cu^{2+}(ac) es en realidad un ion hidratado, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$. La reacción precedente y su expresión de K_d se representan con más exactitud como

$$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 6H_2O \rightleftharpoons [Cu(H_2O)_6]^{2+} + 4NH_3$$

$$K_d = \frac{[[Cu(H_2O)_6]^{2+}][NH_3]^4}{[[Cu(NH_3)_4]^{2+}]} = 8.5 \times 10^{-13}$$

Cuando un ligando compite con más efectividad con el H_2O por un sitio de coordinación de los iones metálicos, el valor de K_d es más pequeño. Esto indica que cuando se comparan

complejos con el mismo número de ligandos, el valor más pequeño de K_d indica que el complejo es más estable. En el apéndice I se ofrece una lista de algunos iones complejos y su constante de disociación K_d.

El hidróxido de cobre(II) se disuelve en exceso de NH_3 acuoso para formar el ion complejo $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ de color azul oscuro. Esto hace disminuir la $[Cu^{2+}]$ de modo que $Q_{ps} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 < K_{ps}$ y, por lo tanto, el $Cu(OH)_2$ se disuelve.

▶ Por brevedad, el H_2O suele omitirse de la fórmula de los iones hidratados. Por ejemplo, $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$ se escribe como Cu^{2+} o $Cu^{2+}(ac)$.

$$\begin{array}{lrcll}
 & Cu(OH)_2(s) & \rightleftharpoons & Cu^{2+}(ac) & + 2OH^-(ac) \\
 & Cu^{2+}(ac) + 4NH_3(ac) & \rightleftharpoons & [Cu(NH_3)_4]^{2+}(ac) & \\
\hline
\text{rxn global:} & Cu(OH)_2(s) + 4NH_3(ac) & \rightleftharpoons & [Cu(NH_3)_4]^{2+}(ac) & + 2OH^-(ac)
\end{array}$$

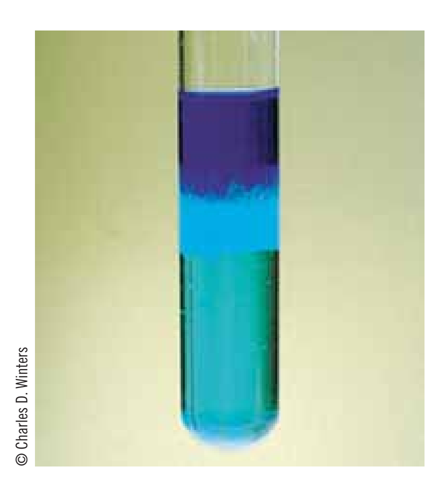
De modo semejante, el $Zn(OH)_2$ se disuelve en exceso de NH_3 para formar iones $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

$$Zn(OH)_2(s) + 4NH_3(ac) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(ac) + 2OH^-(ac)$$

Los hidróxidos anfóteros como el $Zn(OH)_2$ también se disuelven en exceso de base fuerte para formar iones complejos (sección 10.6).

$$Zn(OH)_2(s) + 2OH^-(ac) \rightleftharpoons [Zn(NH_3)_4]^{2+}(ac)$$

Se advierte que los equilibrios pueden desplazarse (en este caso, se disuelve el $Zn(OH)_2$) tomando ventaja de la formación de iones complejos.



A una solución de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, se añadió poco a poco NH_3 acuoso concentrado. El sulfato de cobre(II) de color azul que no reaccionó permanece en el fondo del tubo de ensayo. El precipitado azul claro que se encuentra en medio es hidróxido de cobre(II), $Cu(OH)_2$. En la capa superior hay iones $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, de color azul oscuro, los cuales se formaron por disolución de un poco de $Cu(OH)_2$ con exceso de amoniaco acuoso.

TÉRMINOS CLAVE

Cociente de reacción (en las reacciones de precipitación) (Q_{ps}) La expresión de accion de masas que aplica a la disolución de un compuesto ligeramente soluble; tiene la misma forma algebraica que K_{ps}, excepto que sus concentraciones *no están necesariamente* en equilibrio.

Constante de disociación (K_d) Constante de equilibrio que se aplica a la disociación de iones complejos en un ion sencillo y especies coordinadas (ligandos).

Constante del producto de solubilidad (K_{ps}) Constante de equilibrio que se aplica a la disolución de un compuesto poco soluble.

Efecto del ion común Supresión de la ionización de un electrolito débil debido a la presencia en la misma solución de un electrolito fuerte que contiene uno de los mismos iones que el electrolito débil.

Ion complejo Ion que resulta de la formación de enlaces covalentes coordinados entre cationes sencillos y otros iones o moléculas (ligandos).

Precipitación fraccionada Eliminación de algunos iones de una solución por precipitación y dejando en solución otros iones con propiedades semejantes.

Precipitado Sólido que se forma cuando se mezclan en solución los iones componentes de un compuesto poco soluble.

Principio del producto de solubilidad La expresión de la constante del producto de solubilidad de un compuesto poco soluble es el producto de las concentraciones de sus iones componentes, cada cual elevada a la potencia que corresponde al número de iones de una unidad formular.

Solubilidad molar Moles de un soluto que se disuelven para dar un litro de solución saturada.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Producto de solubilidad

1. Los valores de la constante del producto de solubilidad que aparecen en el apéndice H se determinaron a 25 °C. ¿De qué manera cambiarían estos valores de K_{ps} si cambiara la temperatura?

2. Enuncie el principio del producto de solubilidad. ¿En qué radica su importancia?

3. ¿Por qué en la expresión del producto de solubilidad no se incluye un término correspondiente al sólido?

4. ¿Qué se entiende cuando se habla de la solubilidad molar de un compuesto?

5. Escriba la expresión del producto de solubilidad de las sales siguientes: *a)* MgF_2, *b)* $AlPO_4$, *c)* $CuCO_3$, *d)* Ag_3PO_4.

6. Escriba la expresión del producto de solubilidad de las sales siguientes: *a)* $Mn_3(AsO_4)_2$, *b)* Hg_2I_2 [contiene iones mercurio(I) diatómico, Hg_2^{2+}], *c)* AuI_3, *d)* $SrCO_3$.

7. ▲ El valor de K_{ps} del $BaSO_4$ se calcula a partir de la expresión $K_{ps} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, en tanto que el valor de K_{ps} del $Mg(OH)_2$ se calcula a partir de la expresión $K_{ps} = [Mg^{2+}][OH^-]^2$. Explique por qué la concentración del ion hidróxido se eleva al cuadrado, pero ninguna de las demás concentraciones se eleva al cuadrado.

Determinación experimental del K_{ps}

Los valores de K_{ps} calculados a partir de los datos de solubilidad en estos ejercicios pueden no coincidir exactamente con los productos de solubilidad dados en el apéndice H debido a las diferencias de redondeo.

8. A partir de los datos de solubilidad que se dan de los compuestos siguientes, calcule su constante del producto de solubilidad.
a) $SrCrO_4$, cromato de estroncio, 1.2 mg/mL
b) BiI_3, yoduro de bismuto, 7.7×10^{-3} g/L
c) $Fe(OH)_2$, hidróxido de hierro(II), 1.1×10^{-3} g/L
d) SnI_2, yoduro de estaño(II), 10.9 g/L

9. A partir de los datos de solubilidad que se dan de los compuestos siguientes, calcule su constante del producto de solubilidad.
a) CuBr, bromuro de cobre(I), 1.0×10^{-3} g/L
b) AgI, yoduro de plata, 2.8×10^{-8} g/10 mL
c) $Pb_3(PO_4)_2$, fosfato de plomo(II), 6.2×10^{-7} g/L
d) Ag_2SO_4, sulfato de plata, 5.0 mg/mL

10. Elabore una tabla como la tabla 20.1 de los compuestos del ejercicio 8. ¿Qué compuesto tiene *a)* la solubilidad molar más alta, *b)* la solubilidad molar más baja, *c)* el K_{ps} más grande, *d)* el K_{ps} más bajo?

11. Elabore una tabla como la tabla 20.1 de los compuestos del ejercicio 9. ¿Qué compuesto tiene *a)* la solubilidad molar más alta, *b)* la solubilidad molar más baja, *c)* el K_{ps} más grande, *d)* el K_{ps} más bajo?

12. Se prepara una solución por agitación de 1 gramo de fluoruro de calcio en 1.00 litro de agua a 25 °C. Un análisis cuidadoso indica que se disolvieron 0.0163 gramos de fluoruro de calcio. A partir de estos datos, calcule el K_{ps} del fluoruro de calcio.

13. ▲ Calcule el K_{ps} del fosfato de zinc si 1.18×10^{-4} gramos de fosfato de zinc se disolvieron para preparar 2.5 litros de solución saturada.

Usos de las constantes del producto de solubilidad

14. Las conchas marinas se componen de carbonato de calcio con trazas de impurezas de color. El producto de solubilidad del carbonato de calcio es de 4.8×10^{-9}. ¿Cuál es la solubilidad del carbonato de calcio en gramos por litro de solución?

© Charles D. Winters

15. Calcule la solubilidad molar, la concentración de los iones componentes y la solubilidad en gramos por litro de los compuestos siguientes a 25 °C: *a)* $Cd(CN)_2$, cianuro de cadmio; *b)* PbI_2, yoduro de plomo; *c)* $Sr_3(AsO_4)_2$, arseniato de estroncio; *d)* Hg_2CO_3, carbonato de mercurio(I) [la fórmula del ion mercurio(I) es Hg_2^{2+}].

16. Calcule la solubilidad molar, la concentración de los iones componentes y la solubilidad en gramos por litro de los compuestos siguientes a 25 °C: *a)* CuCl, cloruro de cobre(I); *b)* $Ba_3(PO_4)_2$, fosfato de bario; *c)* PbF_2, fluoruro de plomo(II); *d)* $Sr_3(PO_4)_2$, fosfato de estroncio.

17. ¿Cuál es la concentración de iones plomo en un litro de solución saturada de $PbCrO_4$?

18. El sulfato de bario se emplea para generar rayos X distintivos en el tracto gastrointestinal. ¿Cuál es la masa máxima de sulfato de bario que puede disolverse en 5.00 litros de agua, un volumen mucho mayor que el volumen promedio del tracto gastrointestinal?

19. Calcule la solubilidad molar del CuBr en solución de KBr 0.010 *M*.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

20. Calcule la solubilidad molar del Ag_2SO_4 en solución de K_2SO_4 0.12 *M*.
21. Elabore una tabla como la tabla 20.1 de los compuestos del ejercicio 15. ¿Qué compuesto tiene *a*) la solubilidad molar más alta, *b*) la solubilidad molar más baja, *c*) la mayor solubilidad expresada en gramos por litro, *d*) la menor solubilidad expresada en gramos por litro?
22. Elabore una tabla como la tabla 20.1 de los compuestos del ejercicio 16. ¿Qué compuesto tiene *a*) la solubilidad molar más alta, *b*) la solubilidad molar más baja, *c*) la mayor solubilidad expresada en gramos por litro, *d*) la menor solubilidad expresada en gramos por litro?
23. De los tres compuestos: $CuCO_3$, $Ca(OH)_2$ y Ag_2CrO_4, ¿cuál tiene *a*) la solubilidad molar más alta, *b*) la solubilidad molar más baja, *c*) la mayor solubilidad expresada en gramos por litro, *d*) la menor solubilidad expresada en gramos por litro?
24. De los tres compuestos: Ag_2CO_3, AgCl y $Pb(OH)_2$, ¿cuál tiene *a*) la solubilidad molar más alta, *b*) la solubilidad molar más baja, *c*) la mayor solubilidad expresada en gramos por litro, *d*) la menor solubilidad expresada en gramos por litro?
25. ¿Qué volumen de agua se necesita para disolver 8.5 gramos de carbonato de cobre(II), $CuCO_3$?
26. ¿Qué compuesto tiene mayor solubilidad molar en K_2CrO_4 0.125 *M*: el $BaCrO_4$ o el Ag_2CrO_4?
27. ¿Se formará precipitado cuando a 50.0 mL de solución de NaCl 0.050 *M* se agregue 1.00 g de $AgNO_3$? Si es así, ¿esperaría que el precipitado fuera visible?
28. ¿Precipitará $PbCl_2$ cuando a 1.00 L de solución de NaCl 0.010 *M* se agreguen 5.0 g de $Pb(NO_3)_2$ sólido? Suponga que el cambio de volumen es insignificante.
29. El bromuro de sodio y el nitrato de plomo son solubles en agua. ¿Precipitará bromuro de plomo cuando 1.03 g de NaBr y 0.332 g de $Pb(NO_3)_2$ se disuelvan en agua suficiente para preparar 1.00 L de solución?
30. ¿Precipitará $Cu(OH)_2$ cuando a 1.00 L de solución de $CuCl_2$ 0.010 *M* se agreguen 10.0 mL de NaOH 0.010 *M*?
31. Una solución es 0.0100 *M* en iones Pb^{2+}. Si a 1.00 L de esta solución se le agregan 0.103 mol de Na_2SO_4 sólido (el cambio de volumen es insignificante), ¿qué porcentaje de iones Pb^{2+} permanece en solución?
32. Una solución es 0.0100 *M* en Pb^{2+}. Si a 1.00 L de esta solución se le agregan 0.103 mol de NaI sólido (el cambio de volumen es insignificante), ¿qué porcentaje de iones Pb^{2+} permanece en solución?
33. ▲ Una solución es 0.0100 *M* en iones $Ba(NO_3)_2$. Si a 1.00 L de esta solución se le agregan 0.103 mol de Na_3PO_4 sólido (el cambio de volumen es insignificante), ¿qué porcentaje de iones Ba^{2+} permanece en solución?

Precipitación fraccionada

34. ¿Qué es precipitación fraccionada?
35. ▲ A una solución que es 0.10 *M* en $Pb(NO_3)_2$ y 0.10 *M* en $Ba(NO_3)_2$ se le añade Na_2SO_4 sólido. ¿En qué orden se formarán $PbSO_4$ y $BaSO_4$ sólidos? Calcule el porcentaje de Ba^{2+} que precipita exactamente antes de que el $PbSO_4$ comience a precipitar.
36. ▲ A una solución que es 0.010 *M* en Cu^+, 0.010 *M* en Ag^+ y 0.010 *M* en Au^+ se le agrega poco a poco NaBr *sólido*. Suponga que no hay cambio de volumen debido a la adición del NaBr sólido. *a*) ¿Qué compuesto comienza a precipitar primero? *b*) Calcule $[Au^+]$ justo cuando comience a precipitar AgBr. ¿Qué porcentaje de Au^+ habrá precipitado en este punto? *c*) Calcule $[Au^+]$ y $[Ag^+]$ justo cuando comience a precipitar CuBr.
37. ▲ Una solución es 0.020 *M* en Pb^{2+} y 0.020 *M* en Ag^+. Si se introduce Cl^- a la solución por adición de NaCl, determine *a*) la sustancia que precipitará primero, AgCl o $PbCl_2$ y *b*) la fracción del ion metálico que es el primer precipitado que permanece en solución en el momento en que comienza la precipitación del segundo compuesto.
38. Una solución es 0.050 *M* en K_2SO_4 y 0.050 *M* en K_2CrO_4. Se agrega poco a poco solución de $Pb(NO_3)_2$ casi sin cambio de volumen. *a*) ¿Qué sal precipitará primero: $PbSO_4$ o $PbCrO_4$? *b*) ¿Cuál es la $[Pb^{2+}]$ cuando comience a precipitar la sal del inciso *a*)? *c*) ¿Cuál es la $[Pb^{2+}]$ cuando comience a precipitar la otra sal de plomo? *d*) ¿Cuáles son $[SO_4^{2-}]$ y $[CrO_4^{2-}]$ cuando la sal de plomo de la parte *c*) comience a precipitar?
39. A una solución que contiene NaOH, K_2CO_3 y Na_2SO_4 0.015 *M* en cada compuesto se le agrega poco a poco $Pb(NO_3)_2$ sólido. *a*) ¿En qué orden comienzan a precipitar los sólidos $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$ y $PbSO_4$? *b*) Calcule el porcentaje de OH^- y de CO_3^{2-} que precipitaron cuando comience la precipitación de $PbSO_4$.
40. Suponga que tiene tres vasos de precipitados que contienen, respectivamente, 100 mL de las soluciones siguientes: *i*) KOH 0.0015 *M*, *ii*) K_2CO_3 0.0015 *M*, *iii*) KCN 0.0015 *M*. *a*) Si se agrega a cada vaso poco a poco nitrato de zinc, $Zn(NO_3)_2$, sólido, ¿qué concentración de Zn^{2+} se requiere para iniciar la precipitación? *b*) Si se agrega a cada vaso poco a poco nitrato de zinc sólido hasta que $[Zn^{2+}] = 0.0015$ *M*, ¿qué concentración de OH^-, CO_3^{2-} y CN^- quedará en solución, esto es, sin precipitar? Ignore el cambio de volumen por adición del sólido.
41. ▲ Suponga que tiene tres vasos de precipitados que contienen, respectivamente, 100 mL de las soluciones siguientes: *i*) KOH 0.0015 *M*, *ii*) K_2CO_3 0.0015 *M*, *iii*) KI 0.0015 *M*. *a*) Si se agrega a cada vaso, poco a poco, nitrato de plomo sólido, $Pb(NO_3)_2$, ¿qué concentración de Pb^{2+} se necesitará para iniciar la precipitación? *b*) Si se agrega a cada vaso nitrato de plomo, $Pb(NO_3)_2$, sólido hasta que $[Pb^{2+}]$ sea 0.0015 *M*, ¿qué concentración de OH^-, CO_3^{2-} y I^- quedará en solución, esto es, sin precipitar? Ignore el cambio de volumen por adición del sólido.

Equilibrios simultáneos

42. ▲ Si se prepara una solución que sea 0.080 *M* en $Mg(NO_3)_2$, 0.075 *M* en amoniaco acuoso y 3.5 *M* en NH_4NO_3, ¿precipitará $Mg(OH)_2$? ¿Cuál es el pH de esta solución?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

43. ▲ Si se prepara una solución que sea 0.090 *M* en $Mg(NO_3)_2$, 0.090 *M* en amoniaco acuoso y 0.080 *M* en NH_4NO_3, ¿precipitará $Mg(OH)_2$? ¿Cuál es el pH de esta solución?

44. ▲ Calcule la solubilidad del CaF_2 en una solución amortiguada con $[H^+] = 0.0050\ M$ con $[HF] = 0.10\ M$.

45. ▲ Calcule la solubilidad del AgCN en una solución amortiguada con $[H^+] = 0.000200\ M$ con $[HCN] = 0.01\ M$.

46. Si una solución es 2.0×10^{-5} *M* en nitrato de manganeso(II), $Mn(NO_3)_2$, y 1.0×10^{-3} *M* en amoniaco acuoso, ¿precipitará hidróxido de manganeso(II), $Mn(OH)_2$?

47. ▲ Si una solución es 0.040 *M* en nitrato de manganeso(II), $Mn(NO_3)_2$, y 0.080 *M* en amoniaco acuoso, ¿precipitará hidróxido de manganeso(II), $Mn(OH)_2$?

48. La leche de magnesia es una suspensión del compuesto poco soluble $Mg(OH)_2$ en agua. *a*) ¿Cuál es la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en una solución de NaOH 0.015 *M*? *b*) ¿Cuál es la solubilidad molar del $Mg(OH)_2$ en una solución de $MgCl_2$ 0.015 *M*?

© Charles D. Winters

Leche de magnesia

49. ¿Cuántas moles de $Cr(OH)_3$ se disolverán en 555 mL de una solución con un pH = 5.00?

50. Determine si se forma precipitado cuando una solución de nitrato de magnesio 0.00050 *M* se lleva a un pH de 8.70.

51. ▲ ¿Qué concentración de NH_4NO_3 se necesita para evitar la precipitación de $Mn(OH)_2$ en la solución del ejercicio 47?

52. *a*) ¿Cuál es el pH de una solución saturada de $Fe(OH)_2$? *b*) ¿Cuál es la solubilidad en gramos del $Fe(OH)_2$/100 mL de solución?

53. *a*) ¿Cuál es el pH de una solución saturada de $Cu(OH)_2$? *b*) ¿Cuál es la solubilidad en gramos del $Cu(OH)_2$/100 mL de solución?

54. ¿Cuál es la máxima concentración de Zn^{2+} en una solución de pH 10.00?

55. Una solución contiene los iones metálicos listados a continuación, todos a la misma concentración. La adición de tioacetamida, CH_3CSNH_2, produce iones sulfido, S^{2-}, lo que ocasiona que los iones se precipiten como sulfidos. Cada sulfido comienza a precipitarse a una concentración diferente de ion sulfido. A medida que la concentración de ion sulfido aumenta (empezando desde 0), ¿en qué orden se precipitarán los sulfidos metálicos? (¿Cual se precipitará primero, segundo, tercero y cuarto?)

ion fierro(II), Fe^{2+}	$K_{ps} = 4.9 \times 10^{-18}$ para FeS
ion plomo(II), Pb^{2+}	$K_{ps} = 8.4 \times 10^{-28}$ para PbS
ion mercurio(II), Hg^{2+}	$K_{ps} = 3.0 \times 10^{-53}$ para HgS
ion estaño(II), Sn^{2+}	$K_{ps} = 1.0 \times 10^{-28}$ para SnS

56. Si una solución contiene nitrato de magnesio, $Mg(NO_3)_2$, 4.3×10^{-4} *M* y amonio acuoso, NH_3 , 5.2×10^{-2} *M* en el $Mg(OH)_2$ se precipitará? ($K_{ps} = 1.5 \times 10^{-11}$ para $Mg(OH)_2$, $K_b = 1.8 \times 10^{-5}$ para NH_3)

Disolución de precipitados y formación de iones complejos

57. A menudo trabajará con sales de Fe^{3+}, Pb^{2+} y Al^{3+} en el laboratorio. (Todas se encuentran en la naturaleza y todas son económicamente relevantes). Si tiene una solución que contiene estos tres iones, cada una a una concentración de 0.10 *M*, ¿cuál es el orden en el que sus hidróxidos se precipitarán cuando se agrega NaOH acuoso lentamente a la solución?

58. Mediante la escritura de ecuaciones apropiadas, explique cómo pueden disolverse los compuestos insolubles siguientes por adición de una solución de ácido nítrico. (Los carbonatos se disuelven en ácidos fuertes para formar agua y dióxido de carbono gaseoso.) ¿Cuál es la "fuerza impulsora" de la reacción? *a*) $Cu(OH)_2$, *b*) $Sn(OH)_4$, *c*) $ZnCO_3$, *d*) $(PbOH)_2CO_3$.

59. Mediante la escritura de ecuaciones apropiadas, explique cómo pueden disolverse los compuestos insolubles siguientes por adición de una solución de nitrato de amonio o cloruro de amonio. *a*) $Mg(OH)_2$, *b*) $Mn(OH)_2$, *c*) $Ni(OH)_2$.

60. Los sulfuros insolubles siguientes pueden disolverse en ácido clorhídrico 3 *M*. Explique por qué esto es posible y escriba ecuaciones apropiadas, *a*) MnS, *b*) CuS.

61. Los sulfuros siguientes son más insolubles que los del ejercicio 56 y pueden disolverse en ácido nítrico caliente 6.0 *M*, un ácido oxidante. Explique por qué esto es posible y escriba ecuaciones balanceadas apropiadas. *a*) PbS, *b*) CuS, *c*) Bi_2S_3.

62. ¿Por qué se espera que el MnS sea más soluble en HCl 0.10 *M* que en agua? ¿Sería lo mismo cierto para $Mn(NO_3)_2$?

63. ▲ De cada par, seleccione la sal que se esperaría fuera más soluble en solución ácida que en agua pura y justifique su selección: *a*) $Hg_2(CH_3COO)_2$ o Hg_2Br_2, *b*) $Pb(OH)_2$ o PbI_2, *c*) AgI o $AgNO_2$.

Ejercicios mixtos

64. Se mezclan 25.0 mL de una solución de $BaCl_2$ 0.0030 *M* y 50.0 mL de solución de NaF 0.050 *M*. *a*) Calcule $[Ba^{2+}]$ y $[F^+]$ en el instante en que se mezclan las soluciones (antes de que ocurra alguna reacción). *b*) ¿Precipitará BaF_2?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

65. ▲A una muestra de una mezcla sólida de 0.025 mol de $Fe(OH)_2$ y $Cu(OH)_2$ colocada en 1.0 L de agua se le agrega un ácido fuerte concentrado. ¿A qué valores de pH, la disolución de cada hidróxido será completa? (Ignore el cambio de volumen.)

66. Una solución es 0.015 *M* en iones I^- y 0.015 *M* en iones Br^-. Se introducen iones Ag^+ a la solución por adición de $AgNO_3$ sólido. Determine *a*) qué compuesto precipitará primero, AgI o AgBr y *b*) el porcentaje del ion haluro de la primera precipitación que se elimina de la solución antes de iniciar la precipitación del segundo compuesto.

67. Calcule la solubilidad molar del Ag_2SO_4 *a*) en agua pura, *b*) en $AgNO_3$ 0.010 *M* y *c*) en K_2SO_4 0.010 *M*.

68. El bario y todos sus compuestos son muy tóxicos. Por ejemplo, la dosis fatal estimada de cloruro de bario ($BaCl_2$, solubilidad 375 g/L) es aproximadamente 1 gramo para un humano de 70 kg. Sin embargo, el medio de contraste de bario usado en estudios abdominales contiene 450 gramos de sulfato de bario ($BaSO_4$, solubilidad 0.00246 g/L). ¿Por qué el uso de carbonato de bario ($BaCO_3$, solubilidad 0.02 g/L) como un medio de contraste podría ser fatal?

69. El carbonato de sodio sólido, Na_2CO_3, se agrega a una solución que contiene nitrato de estroncio, $Sr(NO_3)_2$, 0.0326 *M* y nitrato de bario, $Ba(NO_3)_2$ 0.0270 *M*. Calcule el porcentaje de estroncio que se ha precipitado como carbonato de estroncio, $SrCO_3$, justo antes de que el carbonato de bario, $BaCO_3$, comience a precipitarse. K_{ps}: $SrCO_3 = 9.4 \times 10^{-10}$, $BaCO_3 = 8.1 \times 10^{-9}$)

Ejercicios conceptuales

70. En cada uno de los siguientes casos, decida cuándo se formará un precipitado si se mezcla con los reactantes apropiados y escriba una ecuación balanceada para la reacción.

a) $Na_2SO_4(ac) + Mg(NO_3)_2(ac)$

b) $K_3PO_4(ac) + FeCl_3(ac)$

71. *a*) ¿Son las sustancias "insolubles" realmente insolubles? *b*) ¿Qué debe entenderse cuando se hace referencia a sustancias insolubles?

72. Los cálculos de producto de solubilidad se basan en realidad en equilibrios heterogéneos. ¿Por qué los sólidos y líquidos puros se excluyen de estos cálculos?

73. Haga un dibujo, a nivel molecular, de una porción de una solución saturada de cloruro de plata. Muestre una pequeña cantidad de sólido más algunos iones disociados. No necesita incluir agua o moléculas de agua de hidratación. Realice otro dibujo que comprenda el mismo volumen de solución, pero el doble de sólido. ¿Debe incluir en su dibujo más, menos o el mismo número de iones plata?

74. ▲La constante del producto de solubilidad del cloruro de plata, AgCl, y del cromato de plata, Ag_2CrO_4, son 1.8×10^{-10} y 9.0×10^{-12}, respectivamente. Suponga que en la misma solución están presentes tanto iones Cl^- (ac) como iones CrO_4^{2-} (ac) a una concentración de 0.010 *M* cada uno. A esta solución se agrega poco a poco, desde una bureta, una solución valorada de iones plata, Ag^+(ac), en tanto se está agitando de manera continua y con fuerza dicha solución. El cloruro de plata es blanco y el cromato de plata es rojo ladrillo. ¿Cuál será la concentración de iones Cl^-(ac) en la mezcla cuando aparezca el primer tinte rojo en la mezcla?

75. Calcule la solubilidad del bromuro de plata, AgBr, en moles por litro en agua pura. Compare este valor con la solubilidad molar del AgBr en 225 mL de agua a los cuales se ha agregado 0.15 g de NaBr.

Construyendo su conocimiento

76. En el cálculo de la solubilidad molar de un compuesto como el cloruro(II) de plomo, $PbCl_2$, de acuerdo con su constante de producto de solubilidad, K_{ps}, la concentración de iones cloruro, Cl^-, es exactamente el doble de la concentración del ion plomo(II), Pb^{2+}. En la expresión de la constante del producto de solubilidad, esta concentración "duplicada" también está elevada al cuadrado. Sin embargo, cuando el cloruro de plomo(II) se precipita por las soluciones combinadas de nitrato de plomo(II), $Pb(NO_3)_2$ y cloruro de potasio, KCl, la concentración de los iones cloruro no está duplicada antes de que sea elevada al cuadrado. Explique la diferencia.

77. El principio del producto de solubilidad es generalmente válido sólo para soluciones saturadas en las cuales la concentración total de iones del compuesto poco soluble no es más que 0.01 *M*. Compuestos con un K_{ps} de menos de 10^{-40} tienen solubilidad extremadamente baja. Examine la tabla de las constantes de producto de solubilidad en el apéndice H. ¿Cuáles compuestos parecen ser los más solubles? Calcule su solubilidad molar. ¿Cuáles compuestos parecen ser los menos solubles? Calcule su solubilidad molar.

78. Se agrega lentamente nitrato de bario sólido a una solución de 1.00 L que contiene F^- 0.010 *M* y SO_4^{2-} 0.010 *M*. *a*) Calcule la $[Ba^{2+}]$ cuando el $BaSO_4$ comience a precipitarse. *b*) Calcule la $[Ba^{2+}]$ cuando el BaF_2 comience a precipitarse. Suponga que no hay cambio de volumen. Valores de K_{ps}: $BaSO_4 = 1.1 \times 10^{-11}$, $BaF_2 = 1.7 \times 10^{-6}$.

79. ¿Cuántas moles de CO_3^{2-} deben agregarse a 0.75 litros de una solución de Sr^{2+} 0.10 *M* para producir una solución que sea Sr^{2+} 1.0×10^{-6} *M*? ¿Cuántas moles de CO_3^{2-} hay en la solución final? y ¿cuántas moles de CO_3^{2-} habrá en el precipitado que se formó? Suponga que no cambia el volumen de la solución.

80. Una reserva de agua fluorada contiene 1 mg/L de F^-. ¿Cuál es la cantidad máxima de Ca^{2+}, expresada en gramos por litro, que puede existir en esta reserva de agua?

81. En muchas operaciones industriales se ocupan grandes volúmenes de agua como refrigerante en procesos de intercambio de calor. El agua lodosa o turbia suele ser insatisfactoria debido a que los sólidos dispersados pueden tapar los filtros o depositarse como sedimento en tubos y bombas. El agua turbia puede aclararse a gran escala

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

agregando agentes para coagular el material coloidal y entonces se deja precipitar para que se sedimente en los tanques de depósito o estanques antes de que el agua clara alimente a las fábricas. En los métodos recientes se agrega hidróxido de calcio y carbonato de magnesio. Si a 520 litros de agua se agregan 56 g de $Ca(OH)_2$ y 45 g de $MgCO_3$, ¿formarán estos compuestos un precipitado de carbonato de calcio?

82. El carbonato de magnesio se utiliza para fabricar ladrillos de *magnesita* de alta densidad. En general, este material no es muy adecuado para exteriores porque el carbonato de magnesio se erosiona con facilidad. ¿Qué porcentaje de una superficie expuesta de 28 gramos de $MgCO_3$ se pierde por la acción disolvente de 15 litros de agua? Considere un tiempo de contacto suficiente para que el agua quede saturada de $MgCO_3$.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

83. Busque en internet una aplicación de una sal relativamente insoluble como aditivo para suelos.

84. Utilice el *Manual de química y física* u otra referencia adecuada para obtener datos de solubilidad de compuestos inorgánicos. ¿Cuáles son algunas reglas de solubilidad cualitativas en relación con la solubilidad?

85. Utilice el *Manual de química y física* u otra referencia adecuada para obtener una gráfica de solubilidad de compuestos inorgánicos. Mencione cinco sales de níquel que se encuentren en la tabla que sean insolubles en agua, pero solubles en ácidos. Escriba la ecuación iónica neta de disolución de cada sal con un ácido fuerte.

86. ▲ Suponga que tiene 1.00 L de la solución de la mezcla de haluros descrita en el ejemplo 20.8. *a*) Calcule la masa del $AgNO_3$ sólido que necesitaría agregar a la solución para conseguir las separaciones deseadas. *b*) La masa mínima que puede ser pesada con una balanza electrónica típica es aproximadamente 0.0001 g. ¿Puede considerarse que este método es práctico para llevar a cabo esta separación? *c*) ¿Puede sugerir un método más práctico para esta precipitación fraccionada? Demuestre mediante cálculos la practicidad del método propuesto.

87. La gran estalactita de 7 m en la Cueva Doolin, en County Clare, Irlanda tiene un peso estimado de 10 toneladas métricas (1 tonelada métrica = 1000 kg). Suponga que su peso es totalmente calcita, $CaCO_3$, el cual tiene una solubilidad en agua de fría de 0.0014 g/100 mL, y que la estalactita fue formada por precipitación simple de una solución saturada. *a*) ¿Cuántos litros de agua saturada con $CaCO_3$ depositaron calcita del techo de la cueva para producir esta inmensa formación? *b*) A partir de estos datos, ¿cuál es la constante del producto de solubilidad y la solubilidad molar de la calcita?

© Cortesía de Doolin Cave

Cueva Doolin

88. Los indicadores de cambio de color tienen otros usos además de monitorear el pH. Las sustancias químicas de laboratorio que son sensibles al agua suelen almacenarse junto con "drierita" ($CaSO_4$(s) blanca que atrae agua atmosférica para formar $CaSO_4{\cdot}2H_2O$ blanco). La "drierita indicadora" también tiene una pequeña cantidad de $CoCl_2$(s) de color, el cual cambia cuando se hidrata para indicar que la atmosfera almacenada ya no está seca. Observe el $CoCl_2$ y sus sales hidratadas $CoCl_2{\cdot}2H_2O$(s) y $CoCl_2{\cdot}6H_2O$(s) en el *Manual de química y física* o en otras fuentes de internet. *a*) ¿Qué colores muestran las formas "secas" (anhídrida) y "mojadas" de esta sal? *b*) ¿El material de la foto de abajo está listo para usarse como un desecante?

© Cortesía de W.A. Hammond DRierite Co.

Drierita® indicadora disponible comercialmente

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Electroquímica

© Fotografía de la Fuerza Aérea de EUA tomada por Nadine Y. Barclay, cabo segundo de aviación.

La base Nellis de la fuerza aérea en Nevada tiene una serie gigante de paneles de energía solar que generan cerca de 14 megawatts de electricidad. Esto proporciona cerca del 25% de la energía eléctrica que necesita la base.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Utilizar la terminología de la electroquímica (términos como "celda", "electrodo", "cátodo", "ánodo")
- Describir la diferencia entre celdas electrolíticas y pilas celdas voltaicas (galvánicas)
- Distinguir las semirreacciones de oxidación y reducción y saber en qué electrodo tiene lugar cada una de ellas en las celdas electrolíticas y en las celdas (pilas) voltaicas (galvánicas)
- Escribir las semirreacciones y reacciones globales de celda del proceso de electrólisis
- Utilizar la ley de Faraday de la electrólisis para calcular la cantidad de producto que se forma, cantidad de corriente que pasa, tiempo transcurrido y estado de oxidación
- Describir la refinación y deposición de metales por métodos electrolíticos
- Describir la construcción de celdas voltaicas simples con medias pilas y un puente salino, y comprender la función de cada componente
- Escribir las semirreacciones y las reacciones globales de celda de las celdas voltaicas
- Escribir e interpretar la notación abreviada de las celdas voltaicas
- Comparar varias celdas voltaicas para determinar la fuerza relativa de agentes oxidantes y reductores
- Interpretar los potenciales estándar de reducción
- Utilizar los potenciales estándar de reducción, E^0, para calcular el potencial de una celda voltaica estándar, E^0_{celda}
- Utilizar los potenciales estándar de reducción para identificar el cátodo y el ánodo en una celda estándar
- Emplear los potenciales estándar de reducción para predecir la espontaneidad de una reacción rédox
- Utilizar los potenciales estándar de reducción para identificar agentes oxidantes y reductores en una celda o reacción rédox
- Describir algunos procesos de corrosión y algunos métodos para evitar la corrosión
- Utilizar la ecuación de Nernst para relacionar los potenciales de electrodo y potenciales de celda con concentraciones y presiones parciales diferentes
- Relacionar el potencial estándar de celda (E^0_{celda}) con el cambio de energía libre de Gibbs estándar (ΔG^0) y la constante de equilibrio (K_{eq})
- Distinguir las celdas voltaicas primarias y secundarias
- Describir la composición y reacciones de algunas celdas primarias y secundarias de utilidad (baterías)
- Describir los procesos electroquímicos que comprenden la descarga y recarga de acumuladores de plomo (de automóviles)

La **electroquímica** se dedica al estudio de los cambios químicos que produce la corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas; muchos metales se purifican o se depositan en joyas por métodos electroquímicos. Los relojes digitales, las marchas de automóviles, las calculadoras y marcapasos son unos cuantos de los muchos dispositivos que dependen de la energía generada por baterías; la corrosión de metales también es un proceso electroquímico.

Cuando se estudia la electroquímica se aprende mucho sobre las reacciones químicas. La cantidad de energía eléctrica que se produce o se consume puede medirse con mucha exactitud. Todas las reacciones electroquímicas comprenden la transferencia de electrones y, por lo tanto, son reacciones de *oxidación-reducción*. Los sitios de oxidación y reducción están separados físicamente, por lo que la oxidación ocurre en una parte, y la reducción, en otra. En los procesos electroquímicos se requiere algún método para introducir una corriente de electrones en algún sistema químico de reacción o de algún medio para retirar electrones. En casi todas las aplicaciones, el sistema de reacción se encuentra en una **celda**, y una corriente eléctrica entra o sale por los **electrodos**.

Las celdas electroquímicas se clasifican en dos tipos:

1. Las **celdas electrolíticas** son aquellas en las que la energía eléctrica de una fuente externa hace que ocurran reacciones químicas *no espontáneas*.
2. Las **celdas voltaicas** son aquellas en las que reacciones químicas *espontáneas* generan electricidad y la suministran a un circuito externo.

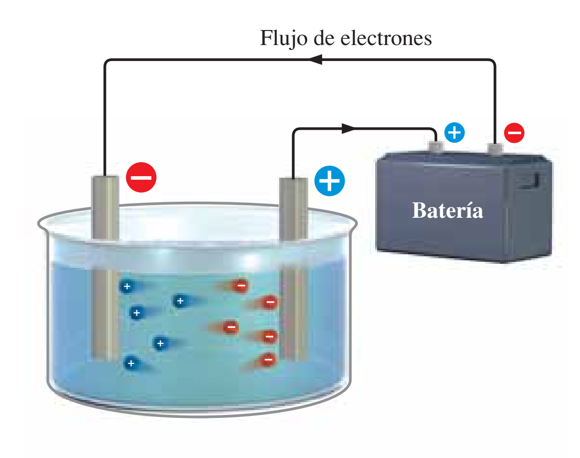


Figura 21.1 El movimiento de iones a través de una solución es una corriente eléctrica. Con esto se explica la conducción iónica (electrolítica); los iones con carga positiva viajan hacia el electrodo negativo y los iones con carga negativa lo hacen hacia el electrodo positivo. Por claridad, aquí se exageró la rapidez con que viajan los iones; en realidad, la velocidad iónica sólo es un poco mayor que la velocidad molecular al azar.

Se estudiarán varios tipos de celdas electroquímicas. A partir de observaciones experimentales se deduce lo que está sucediendo en cada electrodo y la química de la reacción global. Se elaborarán diagramas simplificados de las celdas.

21.1 Conducción eléctrica

La corriente eléctrica representa transferencia de carga, y ésta se puede conducir a través de metales y de electrolitos líquidos puros (esto es, sales fundidas) o soluciones que contengan electrolitos. El primer tipo de conducción recibe el nombre de **conducción metálica**, la cual comprende el flujo de electrones sin que los átomos del metal tengan un movimiento semejante y sin cambios evidentes del metal (consulte la sección 13.17). La **conducción iónica** o **electrolítica** es la conducción de corriente eléctrica por movimiento de iones a través de una solución o de un líquido puro. Los iones con carga positiva viajan hacia el electrodo negativo, en tanto que los iones con carga negativa lo hacen hacia el electrodo positivo, y ambos tipos de conducción, iónica y metálica, tienen lugar en las celdas electroquímicas (véase la figura 21.1).

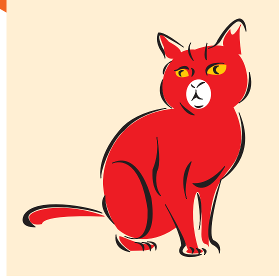
▶ Unas cuantas sales orgánicas son líquidas a temperatura ambiente. Por lo común, se les da el nombre de líquidos iónicos.

21.2 Electrodos

Los electrodos son superficies en las cuales tiene lugar las semirreacciones de oxidación o reducción. Éstas pueden o no participar en las reacciones. Los que no reaccionan reciben el nombre de **electrodos inertes**, y sin que importe el tipo de celda, electrolítica o voltaica, los electrodos se identifican de la manera siguiente.

El **cátodo** se define como el electrodo donde ocurre la *reducción* a medida que algunas especies ganan electrones. El **ánodo** es el electrodo donde ocurre la *oxidación* a medida que algunas especies pierden electrones.

Una forma sencilla de recordar el nombre del electrodo donde ocurre la reducción es pensar en un "red cat" (gato rojo), esto es, la *red*ucción siempre ocurre en el *cát*odo.



Dependiendo del tipo de celda, cada uno de estos puede ser ya sea el electrodo positivo o negativo.

Celdas electrolíticas

En algunas celdas electroquímicas se hace que ocurran reacciones químicas *no espontáneas* (que favorecen la formación de reactivos) por suministro de corriente eléctrica. Este proceso se conoce con el nombre de **electrólisis**. Una celda electrolítica se compone de un recipiente donde se encuentra el material de reacción equipado con electrodos sumergidos en él y conectados a una fuente de corriente directa. A menudo, se utilizan electrodos inertes que no participan en la reacción.

▶ *Lisis* significa "separación". En muchas celdas electrolíticas los compuestos se separan en sus elementos componentes, por ejemplo la separación del agua, H_2O en los gases H_2 y O_2.

21.3 Electrólisis de cloruro de sodio fundido (celda de Downs)

▶ El NaCl *fundido*, punto de fusión de 801 °C, es un líquido incoloro transparente que parece agua.

▶ El sodio metálico se mantiene líquido debido a que su punto de fusión es apenas de 97.8 °C y flota porque es menos denso que el NaCl fundido.

▶ Al igual que en los capítulos 6 y 11, en este capítulo se utilizan letras rojas para destacar la reducción y letras azules para destacar la oxidación.

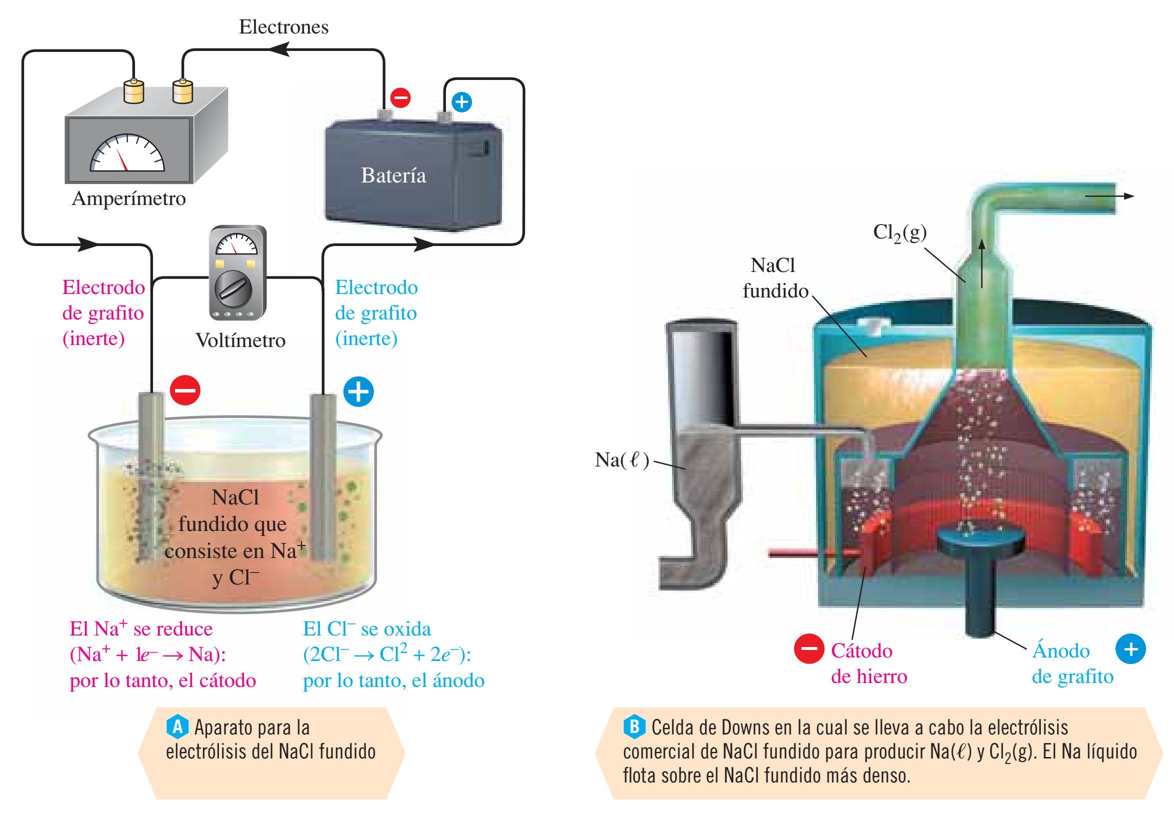
El cloruro de sodio sólido no conduce la electricidad. Los iones vibran en sus posiciones fijas, pero no tienen libertad de moverse por el cristal. Sin embargo, el NaCl fundido es un conductor excelente ya que sus iones se mueven con libertad. Considere una celda a la cual se conecta una fuente de corriente directa por medio de alambres a dos electrodos inertes de grafito (véase la figura 21.2a). Estos se introducen en un recipiente que contiene cloruro de sodio fundido. Cuando fluye la corriente, se observa lo siguiente:

1. En un electrodo se libera un gas verde pálido, que es Cl_2.
2. En el otro electrodo se forma sodio metálico fundido, Na, de aspecto blanco plateado, que flota sobre el cloruro de sodio fundido.

A partir de estas observaciones puede deducirse el proceso de celda. El cloro se debe producir por oxidación de iones Cl^- y el electrodo donde sucede esto debe ser el ánodo. El sodio metálico se forma por reducción de iones Na^+ en el cátodo, por donde se están introduciendo electrones a la celda.

$$\begin{array}{rcll} 2Cl^- & \longrightarrow & Cl_2(g) + 2e^- & \text{(oxidación, semirreacción anódica)} \\ 2[Na^+ + e^- & \longrightarrow & Na(\ell)] & \text{(reducción, semirreacción catódica)} \\ \hline \underbrace{2Na^+ + 2Cl^-}_{2NaCl(\ell)} & \longrightarrow & 2Na(\ell) + Cl_2(g) & \text{(reacción global de celda)} \end{array}$$

La formación de Na metálico y Cl_2 gaseoso a partir de NaCl es *no espontánea* salvo a temperaturas mucho mayores que 801 °C. Tiene que suministrarse energía eléctrica de corriente directa (cd) para que esta reacción tenga lugar. Los electrones se consumen en la semirreacción catódica (reducción) y se producen en la semirreacción anódica (oxidación).



A Aparato para la electrólisis del NaCl fundido

B Celda de Downs en la cual se lleva a cabo la electrólisis comercial de NaCl fundido para producir $Na(\ell)$ y $Cl_2(g)$. El Na líquido flota sobre el NaCl fundido más denso.

Figura 21.2 La electrólisis de cloruro de sodio fundido, NaCl, para producir $Na(\ell)$ y $Cl_2(g)$

Por lo tanto, los electrones viajan a través del alambre del *ánodo* al *cátodo*. La fuente de cd hace que los electrones fluyan de manera no espontánea del electrodo positivo al electrodo negativo. *En todas las celdas electrolíticas*, el ánodo es el electrodo positivo y el cátodo es el electrodo negativo. La figura 21.2a es un diagrama simplificado de la celda.

▶ La dirección del flujo *espontáneo* de electrones de partículas con carga negativa es de negativo a positivo.

No debe permitirse que el sodio y el cloro se pongan en contacto debido a que reaccionan con rapidez, de manera espontánea y explosiva para formar cloruro de sodio. En la figura 21.2b se muestra la **celda de Downs** que se emplea en la electrólisis del cloruro de sodio en el ámbito industrial. El funcionamiento de la celda de Downs es costoso principalmente por su construcción, el consumo de electricidad y el costo del calentamiento del NaCl para fundirlo. No obstante, la electrólisis de cloruro de sodio fundido es el medio más práctico mediante el cual puede obtenerse sodio metálico debido a su reactividad sumamente alta. Una vez que se libera por la electrólisis, el Na líquido se drena, enfría y corta en bloques, los cuales deben almacenarse en un medio inerte (p. ej., en aceite mineral) para evitar que reaccionen con el O_2 atmosférico o con el agua.

La electrólisis del cloruro de sodio en la celda de Downs es el método industrial principal para fabricar sodio metálico. El Cl_2 gaseoso que se produce en la celda de Downs se enfría, comprime y comercializa, lo cual compensa un poco la inversión para fabricar sodio metálico ya que casi todo el cloro se fabrica por electrólisis de NaCl acuoso, un proceso mucho menos costoso.

21.4 Electrólisis de cloruro de sodio acuoso

Considere la electrólisis de una solución acuosa de NaCl de concentración moderada, utilizando electrodos inertes. Las siguientes observaciones experimentales se hacen cuando se aplica un voltaje suficientemente alto a través de los electrodos de una celda apropiada.

1. En un electrodo se libera H_2 gaseoso, y la solución se vuelve básica en su vecindad.
2. En el otro electrodo se libera Cl_2 gaseoso.

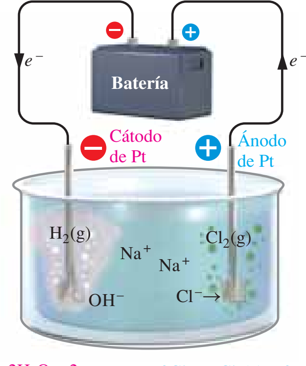


Figura 21.3 Electrólisis de una solución acuosa de NaCl. Aunque ocurren varias reacciones en el ánodo y en el cátodo, el resultado neto es la formación de $H_2(g)$ y NaOH en el cátodo y $Cl_2(g)$ en el ánodo. Se agregaron unas cuantas gotas de indicador fenolftaleína a la solución, la cual se vuelve rosa en el cátodo donde se forman iones OH^- y la solución se vuelve básica.

Al igual que en la electrólisis de NaCl fundido, es obvio que en esta celda los iones cloruro se oxidan a Cl_2. Sin embargo, los iones Na^+ no se reducen a Na metálico, y en su lugar, se producen H_2 gaseoso y iones OH^- acuosos por reducción en el cátodo de moléculas de H_2O. El agua se reduce con más facilidad que los iones Na^+, lo cual se debe de manera primordial a que en la reducción del Na^+ se produce el metal muy activo Na, en tanto que en la reducción del H_2O se forman los productos más estables $H_2(g)$ y $OH^-(ac)$. Los metales activos Li, K, Ca y Na (consulte la tabla 6.9) desplazan al hidrógeno de las soluciones acuosas, de modo que no hay que esperar que estos metales se produzcan en solución acuosa. En breve, en este capítulo (consulte la sección 21.14) se verán las bases cuantitativas para predecir cuáles de los procesos de oxidación y reducción posibles son favorables. Las semirreacciones y la reacción global de celda de esta electrólisis son

$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \quad \text{(oxidación, ánodo)}$$
$$2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2OH^- + H_2 \quad \text{(reducción, cátodo)}$$
$$2H_2O + 2Cl^- \longrightarrow 2OH^- + H_2 + Cl_2 \quad \text{(reacción global de celda como ecuación iónica neta)}$$
$$\underbrace{+\ 2Na^+} \longrightarrow \underbrace{+\ 2Na^+} \quad \text{(iones espectadores)}$$
$$2H_2O + 2NaCl \longrightarrow 2NaOH + H_2 + Cl_2 \quad \text{(reacción global de celda como ecuación de unidades formulares)}$$

▶ Se omitirá la notación que indica el estado físico de las sustancias —(s), (ℓ), (g) y (ac), salvo donde el estado no sea obvio. Ésta es una abreviatura común cuando se escriben ecuaciones.

La celda se ilustra en la figura 21.3. Como antes, la batería hace que los electrones fluyan del ánodo (+) por el alambre al cátodo (−).

En la reacción global de celda se producen H_2 y Cl_2 y una solución acuosa de NaOH, que se conoce con el nombre de sosa cáustica. A continuación, el NaOH sólido se obtiene por evaporación del agua de la solución residual. Ésta es la obtención industrial más importante de cada una de estas sustancias. Es un proceso mucho menos costoso que la electrólisis de NaCl fundido pues no es necesario calentar la solución a altas temperaturas para fundir el NaCl.

▶ La fluctuación del precio comercial de estos productos —H_2, Cl_2 y NaOH— de uso industrial es muy amplia. No es sorprendente que los precios fluctúen en forma paralela.

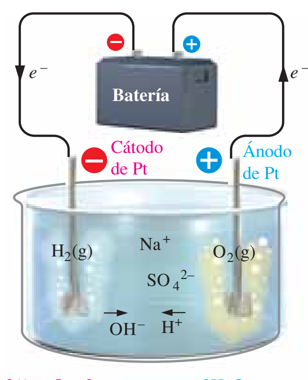


Figura 21.4 En la electrólisis de Na_2SO_4 acuoso se producen $H_2(g)$ en el cátodo y O_2 en el ánodo. Se agregó a la solución indicador azul de bromotimol; este indicador se torna azul en solución básica en la cercanía del cátodo (donde se forma OH^-) y amarillo en solución ácida cerca del ánodo (donde se forma H^+).

21.5 Electrólisis de sulfato de sodio acuoso

En la electrólisis de sulfato de sodio acuoso con electrodos inertes se observa lo siguiente:

1. En un electrodo se produce H_2 gaseoso, y la solución se vuelve básica en torno al electrodo.
2. En el otro electrodo se forma O_2 gaseoso. La solución se vuelve ácida en torno a este electrodo.

Como en el ejemplo anterior, el agua se reduce de preferencia al Na^+ en el cátodo. La observación 2 sugiere que el agua se oxida de modo preferente respecto del ion sulfato, SO_4^{2-}, en el ánodo (figura 21.4).

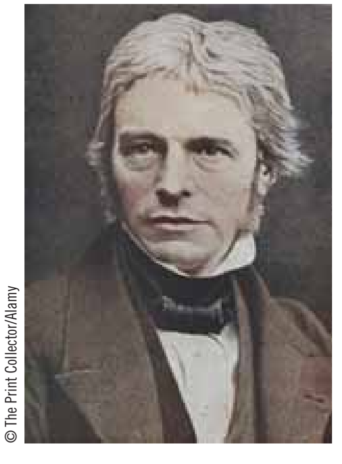
$$2(2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-) \quad \text{(reducción, cátodo)}$$
$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(oxidación, ánodo)}$$
$$6H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2 + \underbrace{4H^+ + 4OH^-}_{4H_2O} \quad \text{(reacción global de celda)}$$
$$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O \quad \text{(reacción neta)}$$

El resultado neto es la electrólisis del agua, la cual ocurre porque el H_2O se reduce con más facilidad que el Na^+ y se oxida con más facilidad que el SO_4^{2-}. Los iones Na_2SO_4 conducen la corriente eléctrica en la solución, pero no toman parte en la reacción.

21.6 Conteo de electrones: coulometría y ley de Faraday de la electrólisis

En 1832-1833, los estudios de Michael Faraday sobre la electrólisis condujeron a esta conclusión:

> La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa por la celda.



© The Print Collector/Alamy

Michael Faraday (1791-1867) se considera el científico experimental más grande del siglo XIX. Como aprendiz de encuadernación de libros, fue autodidacta a través de sus innumerables lecturas. Intrigado por su asistencia a una conferencia de sir Humphry Davy, el líder en química de aquellos días, y por sus conocimientos de química, Faraday solicitó un puesto con Davy en la Institución Real. Poco después se convirtió en director de ese laboratorio. Sus conferencias públicas sobre ciencia fueron muy populares.

© Charles D. Winters

Electrólisis de una solución acuosa de KI, otra sal de los grupos 1A-7A. En el cátodo (*izquierda*), el agua se reduce a $H_2(g)$ y iones OH^-, que hacen que el indicador fenolftaleína se vuelva rosa. En el ánodo (*derecha*) aparece el color café característico del I_2 acuoso.

© Charles D. Winters

En la electrólisis del agua se producen $H_2(g)$ y $O_2(g)$. El Na_2SO_4 se disuelve en agua para mejorar la conductividad. Se invita al lector a que identifique en qué tubo de esta fotografía se está colectando H_2 gaseoso y a que dé el nombre del electrodo donde se está produciendo (ánodo o cátodo).

Ésta es la **ley de Faraday de la electrólisis**. Una unidad cuantitativa de electricidad ahora recibe el nombre de faraday.

> Un **faraday** es la cantidad de electricidad que corresponde a la ganancia o pérdida y, por lo tanto, al paso de 6.022×10^{23} electrones, o *una mol* de electrones.

Una unidad eléctrica más pequeña de uso común en química, física y electrónica es el **coulomb (C),** el cual se define como la cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando un ampere (A) de corriente eléctrica fluye por un segundo. Un **ampere** de corriente es igual a un coulomb por segundo. Un faraday es igual a 96 485 coulombs de carga.

► A un ampere también se le denomina "amp".

► Por comparación, un foco incandescente casero de 100 watts utiliza una corriente del orden de 0.8 amperes.

$$1 \text{ ampere} = 1 \frac{\text{coulomb}}{\text{segundo}} \qquad \text{o} \qquad 1 \text{ A} = 1 \text{ C/s}$$

$$1 \text{ faraday} = 6.022 \times 10^{23}\, e^- = 96\,485 \text{ C}$$

En la tabla 21.1 se muestran las cantidades de varios elementos producidos durante la electrólisis por el paso de un faraday de electricidad. El empleo de celdas electroquímicas para relacionar la cantidad de reactivo o producto con la cantidad de corriente que pasa recibe el nombre de **coulometría**.

Tabla 21.1 Cantidad de elementos que se deposita en un electrodo por el paso de un faraday de electricidad en la electrólisis

Semirreacción	Número de e^- en la semirreacción	Producto (electrodo)	Cantidad que se produce
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	1	Ag (cátodo)	1 mol = 107.868 g
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$	2	H_2 (cátodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 1.008 g
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	2	Cu (cátodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 31.773 g
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	3	Au (cátodo)	$\frac{1}{3}$ mol = 65.656 g
$2Cl^-(ac) \longrightarrow Cl_2(g) + 2e^-$	2	Cl_2 (ánodo)	$\frac{1}{2}$ mol = 35.453 g = 11.2 L_{TPE}
$2H_2O(l) \longrightarrow O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^-$	4	O_2 (ánodo)	$\frac{1}{4}$ mol = 8.000 g = 5.60 L_{TPE}

Ejemplo 21.1 Electrólisis

Calcule la masa de cobre metálico que se deposita en el cátodo durante el paso de 2.50 amperes de corriente a través de una solución de sulfato de cobre(II) por 50.0 minutos.

Estrategia

La semirreacción que describe la reducción de los iones cobre(II) indica el número de moles de electrones que se necesitan para producir una mol de cobre metálico. Cada mol de electrones corresponde a un faraday, o 9.65×10^4 coulombs, de carga. El producto de la corriente por el tiempo da el número de coulombs.

corriente × tiempo ⟶ núm. de coulombs ⟶ mol de e^- que pasan ⟶ masa de Cu

Respuesta

La ecuación de reducción de iones cobre(II) a cobre metálico es

Cu^{2+}	+	$2e^-$	⟶	Cu	(reducción, cátodo)
1 mol		$2(6.02 \times 10^{23})e^-$		1 mol	
63.5 g		$2(9.65 \times 10^4 \text{ C})$		63.5 g	

► La cantidad de electricidad de los ejemplos 21.1 y 21.2 es suficiente para mantener un foco incandescente casero de 100 watts encendido durante 150 minutos, o 2.5 horas.

► Cuando el número de cifras significativas del cálculo queda cubierto, el valor de 96 485 coulombs suele redondearse a 96 500 coulombs (9.65×10^4 C).

Vista espectacular de una mol de electrones

En la primera parte de este libro se vio que los átomos se componen de protones, electrones y neutrones. También se habló del tamaño increíblemente grande del número de Avogadro, 6.022×10^{23}. Aunque los átomos y moléculas individuales son invisibles al ojo humano, se puede detectar con facilidad una mol de átomos o moléculas. Debido a que las partículas subatómicas son aún más pequeñas que los átomos y también invisibles, nunca se podrá esperar ver electrones individuales. Sin embargo, considere la posibilidad de ver un faraday de carga, el cual tiene el número de Avogadro de electrones. ¿Podrá ser visible este conjunto de 6.022×10^{23} electrones? Si así fuera, ¿cómo sería su apariencia? Sin duda, muy espectacular.

En la década de 1980, los científicos estudiaron con detenimiento los datos de cinco millones de rayos que se presentaron en el territorio este de Estados Unidos. Los datos se reunieron con 36 instrumentos que en conjunto se conocen como Red Nacional de Detección de Rayos de aquel país. En sus investigaciones, los científicos encontraron que la corriente eléctrica de los rayos que caían sobre el norte de Florida medía aproximadamente 45 000 amperes, casi el doble de la corriente de 25 000 amperes de los que caían en los estados de Nueva Inglaterra. Mediante este estudio se demostró que la cantidad del flujo de corriente durante las tormentas eléctricas era inversamente proporcional a la latitud (distancia del ecuador) de la tormenta.

Un coulomb es la cantidad de carga que pasa por un punto cuando un ampere de corriente fluye durante un segundo (1 coulomb = 1 ampere · segundo). Por lo tanto, una corriente de 96 500 amperes que fluye durante un segundo tiene el número de Avogadro de electrones, o un faraday de carga.

© Garadd/Science Photo Library/Photo Researchers Inc

Las mediciones que se hicieron en el norte de Florida indicaron que un rayo típico de dos segundos que cae sobre esa zona del estado transfiere aproximadamente el número de Avogadro de electrones entre las nubes y la tierra. Por esta razón, quienes viven en el norte de Florida pueden obtener una visión mental espectacular de una mol de electrones cuando cae un rayo de dos segundos. Si se tiene en mente que la caída de un rayo promedio dura una fracción de segundo, sólo puede tenerse una imagen mental cuando cae un rayo de dos segundos por extrapolación de lo que se ve en la naturaleza. Como en Nueva Inglaterra la caída de rayos sólo produce la mitad de la corriente de los que caen en Florida, la gente de Nueva Inglaterra debe tratar de imaginar la caída de un rayo de cuatro segundos.

Ronald DeLorenzo

Hay que recordar que 2.50 A = 2.50 C/s. No olvide hacer la conversión del tiempo en segundos cuando se realicen estos cálculos.

Se advierte que 63.5 gramos de cobre se "depositan" por cada dos moles de electrones, o por $2(9.65 \times 10^4$ coulombs) de carga. Primero se calcula el número de coulombs que pasan a través de la celda.

$$\underline{?} \text{ de C} = 50.0 \text{ min} \times \frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \times \frac{2.50 \text{ C}}{\text{s}} = 7.50 \times 10^3 \text{ C}$$

Se calcula la masa de cobre que se produce por el paso de 7.50×10^3 coulombs.

$$\underline{?} \text{ g de Cu} = 7.50 \times 10^3 \text{ C} \times \frac{1 \text{ mol de } e^-}{9.65 \times 10^4 \text{ C}} \times \frac{63.5 \text{ g de Cu}}{2 \text{ mol de } e^-} = 2.47 \text{ g de Cu}$$

(aproximadamente la masa de una moneda de cobre de un centavo de dólar)

Advierta la cantidad tan pequeña de cobre que se deposita con esta cantidad considerable de corriente durante 50 minutos.

Ahora debe resolver los ejercicios 26 y 32.

© Charles D. Winters

Recuerdo familiar recubierto con cobre. Para efectuar una electrodeposición sobre no conductores, como zapatos, el material se sumerge primero en una solución concentrada de electrolito para que se vuelvan conductores.

Advierta el poco producto que se forma por lo que parece ser una gran cantidad de electricidad; con esto se explica por qué la producción electrolítica de gases y metales es tan costosa.

Ejemplo 21.2 Electrólisis

¿Qué volumen de oxígeno gaseoso (medido a TPE) se produce por oxidación del agua en el ánodo en la electrólisis del sulfato de cobre(II) del ejemplo 21.1?

Estrategia

Se usa el mismo enfoque que en el ejemplo 21.1. Aquí se relacionan la cantidad de carga que pasa con los moles y, por lo tanto, con el volumen de O_2 gaseoso que se produce a TPE.

corriente × tiempo ⟶ núm. de coulombs ⟶ mol de e^- que pasa ⟶ L_{TPE} de O_2

Respuesta

La ecuación de oxidación del agua y la equivalencia entre el número de coulombs y el volumen de oxígeno que produce a TPE son

$$2H_2O \longrightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \text{(oxidación, ánodo)}$$

O_2: 1 mol; 22.4 L_{TPE}

$4e^-$: $4(6.02 \times 10^{23})e^-$; $4(9.65 \times 10^4\ C)$

El número de coulombs que pasa por la celda es de 7.50×10^3 C. Por cada $4(9.65 \times 10^4$ coulombs) que pasan por la celda, se produce una mol de O_2 (22.4 L a TPE).

$$L_{TPE}\text{ de }O_2 = 7.50 \times 10^3\ C \times \frac{1\text{ mol de }e^-}{9.65 \times 10^4\ C} \times \frac{1\text{ mol de }O_2}{4\text{ mol de }e^-} \times \frac{22.4\ L_{TPE}\text{ de }O_2}{1\text{ mol de O}}$$

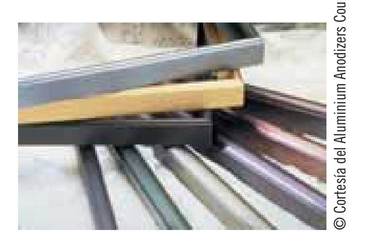
$$= 0.435\ L_{TPE}\text{ de }O_2$$

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

21.7 Aplicaciones comerciales de las celdas electrolíticas

Algunos elementos se fabrican en la industria por electrólisis. En las secciones 21.3 a 21.5, se describen algunas celdas electrolíticas en las que se producen sodio (celda de Downs), cloro, hidrógeno y oxígeno. La electrólisis de compuestos fundidos también es un método común de obtención de los demás metales del grupo 1A, metales del grupo 2A (excepto el bario) y aluminio (sección 26.3). Los metales impuros también pueden refinarse por electrólisis, como se describirá en el caso del cobre (sección 26.8).

Los artículos enchapados son comunes en nuestra sociedad. La joyería y cubertería suelen platearse; el oro se electrodeposita en artículos de joyería y contactos eléctricos. A muchos objetos se les pone una chapa de cobre con fines decorativos (figura 21.5). Algunos automóviles tienen defensas de acero cromadas; el cromado de una defensa lleva aproximadamente tres segundos de electrodeposición para producir una superficie brillante lisa de sólo 0.0002 mm de espesor. Cuando los átomos metálicos se depositan demasiado rápido, no pueden formar retículos extendidos. La electrodeposición rápida del metal produce superficies negras rugosas y granulosas. La electrodeposición lenta produce superficies tersas. Las "latas de estaño" son de acero recubiertas con estaño por electrólisis. En ocasiones, estas latas son remplazadas con latas que se croman en una fracción de segundo con una capa de cromo sumamente delgada.



El aluminio anodizado se fabrica por oxidación de una pieza de aluminio en una celda electrolítica durante un periodo corto. La oxidación microscópica disuelve parte de la superficie del aluminio y la recubre con una capa dura y protectora de óxido de aluminio, lo cual produce un acabado mate que puede teñirse de varios colores.

Celdas voltaicas o galvánicas

Las **celdas voltaicas** o **galvánicas** son celdas electroquímicas en las cuales las reacciones de oxidación-reducción *espontáneas* (que favorecen la formación de productos) generan energía eléctrica. Las dos mitades de la reacción rédox están separadas y se requiere que la transferencia de electrones ocurra a través de un circuito externo para que tenga lugar la reacción rédox. De esta manera se obtiene energía eléctrica útil; casi con toda seguridad, cada persona ha utilizado una celda voltaica. Las baterías de las lámparas sordas, radios portátiles, equipo fotográfico y

▶ Estas celdas recibieron su nombre en honor a Allesandro Volta (1745-1827) y Luigi Galvani (1737-1798), dos físicos italianos del siglo XVIII.

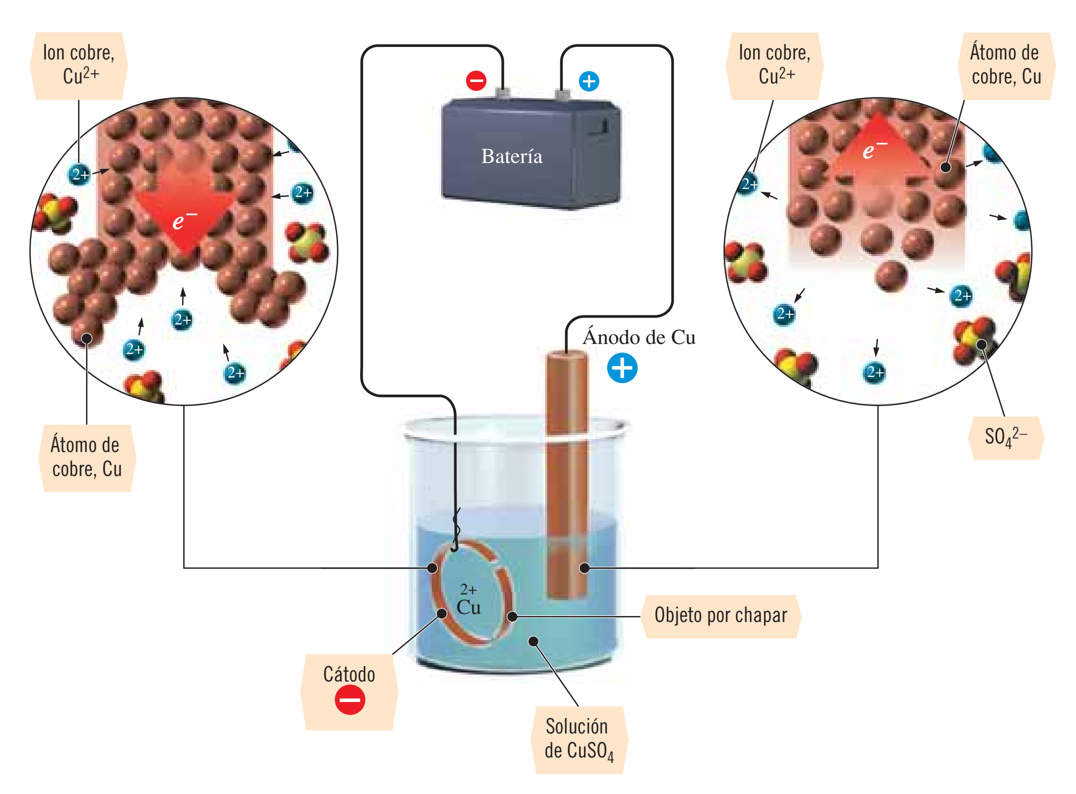


Figura 21.5 Electrochapado con cobre. El ánodo es de cobre puro, el cual se disuelve durante el proceso electrolítico. La solución del ánodo repone los iones Cu^{2+} que se eliminan de la solución a medida que el Cu recubre el cátodo.

muchos juguetes y aparatos eléctricos son celdas voltaicas. Las baterías de los automóviles son celdas voltaicas conectadas en serie para que se sumen sus voltajes. Primero se considerarán algunas celdas sencillas de laboratorio que se emplean para medir la diferencia de potencial, o voltaje, de una reacción en estudio. A continuación se describirán algunas celdas voltaicas comunes.

21.8 Construcción de celdas voltaicas sencillas

Una **semicelda** contiene las formas oxidada y reducida de un elemento, u otra especie más compleja, en contacto entre sí. Un tipo común de semicelda se compone de una pieza de metal (el electrodo) sumergida en una solución de sus iones. Considere dos medias celdas en dos vasos de precipitados separados (véase la figura 21.6). Los electrodos se conectan con un alambre y para medir la diferencia de potencial entre los dos electrodos puede insertarse un voltímetro en el circuito. El flujo de corriente se mide entre los electrodos colocando un amperímetro en el circuito. El resultado de la reacción rédox espontánea que ocurre es la corriente eléctrica, y se mide el potencial de celda.

▶ Los voltímetros y amperímetros no generan energía eléctrica y sirven para medir el voltaje eléctrico o la cantidad de flujo de corriente.

El circuito entre las dos soluciones se cierra mediante un **puente salino**, el cual puede ser cualquier medio por el que los iones pasan con lentitud. El puente salino puede construirse doblando un tubo de vidrio en "U" y se llena con una solución salina saturada caliente /agar al 5%; por último se deja enfriar. La mezcla fría se "gelifica" y toma la consistencia de una gelatina firme. De esta manera, la solución no se sale cuando el tubo en U se invierte (véase la figura 21.6); sin embargo, los iones del gel tienen capacidad para moverse. El puente salino tiene tres funciones.

▶ El agar es un material poroso gelatinoso que se obtiene de las algas.

1. Permite el contacto eléctrico entre las dos soluciones.
2. Evita que se mezclen las soluciones de los electrodos.
3. Mantiene la neutralidad eléctrica de cada semicelda a medida que los iones entran o salen del puente salino.

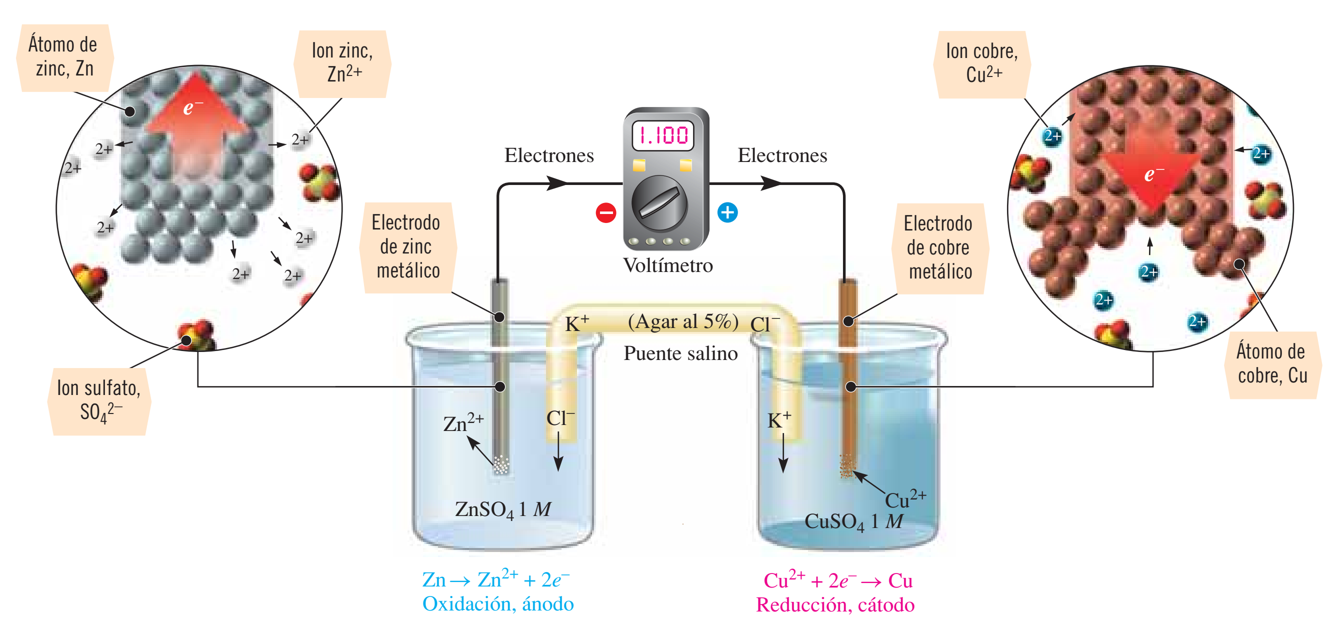


Figura 21.6 En la celda voltaica zinc-cobre se utiliza la reacción

$$Zn(s) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + Cu(s)$$

El potencial estándar de esta celda es de 1.100 volts.

Una celda en la cual todos los reactivos y productos están en su estado termodinámico estándar (1 *M* en especies disueltas y presión parcial de 1 atm en gases) se conoce con el nombre de **celda estándar**.

▶ Cuando en una *celda estándar* se indica una concentración como 1 *M*, se debe entender que es exactamente 1 *M*.

21.9 Celda zinc-cobre

Considere una celda estándar constituida por dos medias celdas: una es una barra de Cu metálico sumergida en una solución de sulfato de cobre(II) 1 *M* y la otra una barra de Zn metálico sumergida en una solución de sulfato de zinc 1 *M* (véase la figura 21.6). Esta celda se conoce con el nombre de celda de Daniell. En ella pueden hacerse las observaciones experimentales siguientes.

1. El voltaje inicial es de 1.100 volts.
2. La masa del electrodo de zinc disminuye; a medida que la celda está en funcionamiento, la concentración de Zn^{2+} *aumenta* en la solución que contiene el electrodo de zinc.
3. La masa del electrodo de cobre aumenta. Conforme la celda está en operación, la concentración de Cu^{2+} *disminuye* en la solución en torno a este electrodo.

El electrodo de Zn pierde masa porque parte del Zn metálico se *oxida* a iones Zn^{2+}, los cuales pasan a la solución. En consecuencia, el electrodo de Zn es el *ánodo*; en el *cátodo*, los iones Cu^{2+} se *reducen* a Cu metálico. Estos iones se depositan sobre el electrodo, por lo tanto, su masa aumenta.

$$\begin{array}{rcll} Zn & \longrightarrow & Zn^{2+} + 2e^- & \text{(oxidación, ánodo)} \\ Cu^{2+} + 2e^- & \longrightarrow & Cu & \text{(reducción, cátodo)} \\ \hline Cu^{2+} + Zn & \longrightarrow & Cu + Zn^{2+} & \text{(reacción global de celda)} \end{array}$$

Los electrones se liberan en el ánodo y se consumen en el cátodo, por lo tanto, estos fluyen por el alambre del ánodo al cátodo en todas las celdas electroquímicas. En todas las celdas *voltaicas*, los electrones fluyen de manera espontánea del electrodo negativo al electrodo positivo. Por esta razón, en contraste con las celdas electrolíticas, el ánodo es negativo y el cátodo positivo. Para conservar la electroneutralidad y cerrar el circuito, dos iones Cl^- del puente salino migran hacia la solución del ánodo por cada ion Zn^{2+} que se forma. Dos iones K^+ migran hacia la solución del cátodo para reemplazar a cada ion Cu^{2+} que se reduce. Algunos de los iones Zn^{2+} del recipiente del ánodo y algunos de los iones SO_4^{2-} del recipiente del cátodo también emigran

▶ Sin embargo, la reducción aún se produce en el cátodo y la oxidación en el ánodo (recuerde "red cat").

▶ Compare las cargas −/+, ánodo-cátodo y los rótulos oxidación-reducción y la dirección del flujo electrónico de las figuras 21.2a y 21.6.

A En una solución azul de sulfato de cobre(II), $CuSO_4$, se coloca una lámina de zinc (vaso de precipitados de la izquierda). El Cu^{2+} de la solución oxida al Zn metálico y se deposita Cu metálico sobre la superficie de la lámina de Zn^{2+}, en tanto que el Zn^{2+} oxidado se disuelve. La solución resultante de sulfato de zinc es incolora (vaso de precipitados de la derecha). Esta misma reacción global es la que ocurre cuando las dos semirreacciones se separan en la celda zinc-cobre (véase la figura 21.6).

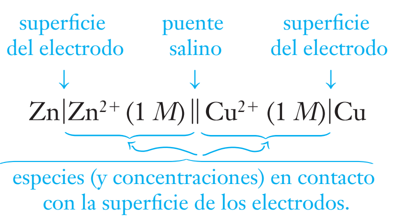
B Cuando un alambre de cobre se introduce en una solución incolora de sulfato de zinc, no ocurre reacción alguna. La reacción $Zn^{2+} + Cu(s) \longrightarrow Zn(s) + Cu^{2+}$ es la *inversa* de la reacción espontánea (reacción directa) de la figura 21.6, por lo tanto, no es *espontánea* (favorece la formación de reactivos).

Reacción de Zn(s)/Cu^{2+}.

hacia el puente salino, y ni los iones Cl^- ni los iones K^+ se oxidan o se reducen pues de preferencia lo hacen el zinc metálico o los iones Cu^{2+}.

A medida que la reacción rédox tiene lugar por consumo de los reactivos, disminuye el voltaje de celda. Cuando el voltaje de celda llega a cero, la reacción ha alcanzado el equilibrio y ya no hay más reacción neta; sin embargo, en este punto, la concentración de ion Cu^{2+} de la celda catódica *no* es cero. Esta descripción se aplica a toda celda voltaica.

Las celdas voltaicas pueden representarse como se indica en seguida para la celda zinc-cobre.



$$Zn|Zn^{2+}\,(1\,M)\,||\,Cu^{2+}\,(1\,M)|Cu$$

A NALICE

Ésta es notación abreviada para las reacciones de celda:

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$$

y

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$$

En esta representación, una línea (|) representa una interfaz en la cual se desarrolla un potencial, esto es, un electrodo. Por convención, la semicelda anódica se escribe a la izquierda en esta notación.

La misma reacción tiene lugar cuando se introduce una lámina de Zn en una solución de $CuSO_4$. El Zn se disuelve y el color azul de los iones Cu^{2+} desaparece. El cobre metálico se forma sobre el Zn y luego se sedimenta en el fondo del recipiente. Como en este dispositivo los iones oxidantes Cu^{2+} y el reductor metálico Zn están en contacto directo, la transferencia de electrones está "en corto circuito" y, por lo tanto, la energía libre espontánea disponible para realizar trabajo se desperdicia y simplemente calienta la solución. Sólo cuando se separan las dos semirreacciones en celdas individuales y se conectan con un alambre externo (circuito) y un puente salino, se puede utilizar la electricidad que se genera.

Sugerencia para resolver problemas Cómo distinguir el ánodo del cátodo

La correspondencia entre *cátodo* y *ánodo* y la carga del electrodo en las celdas electrolíticas es *diferente* de la de las celdas voltaicas (o galvánicas). Los estudiantes suelen confundirse cuando tratan de decir cuál es cuál. Verifique la definición de estos dos términos en la sección 21.2. La manera más segura para dar nombre a estos electrodos es determinar qué proceso tiene lugar en cada uno. Recuerde la nemotecnia "red cat", la reducción ocurre en el cátodo, sin importar el tipo de celda electroquímica del que se trate.

21.10 Celda cobre-plata

Ahora se estudiará una celda voltaica estándar semejante que se compone de una lámina de cobre sumergida en una solución de $CuSO_4$ 1 *M* y una lámina de Ag sumergida en una solución de $AgNO_3$ 1 *M*. Un alambre metálico y un puente salino cierran el circuito y se observa lo siguiente.

1. El voltaje de celda inicial es de 0.462 volt.
2. La masa del electrodo de cobre disminuye; la concentración del ion Cu^{2+} *aumenta* en la solución en torno del electrodo de cobre.
3. La masa del electrodo de plata aumenta. La concentración del ion Ag^+ *disminuye* en la solución en torno del electrodo de plata.

En esta celda, el electrodo de Cu es el ánodo porque el Cu metálico se oxida a iones Cu^{2+}. El electrodo de Ag es el cátodo porque los iones Ag^+ se reducen a Ag metálica (figura 21.7).

$$\begin{array}{lll} Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- & & \text{(oxidación, ánodo)} \\ 2(Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag) & & \text{(reducción, cátodo)} \\ \hline Cu + 2Ag^+ \longrightarrow Cu^{2+} + 2Ag & & \text{(reacción global de celda)} \end{array}$$

Como en el caso anterior, los iones del puente salino emigran para conservar la electroneutralidad. Parte de los iones NO_3^- (del recipiente del cátodo) y parte de los iones Cu^{2+} (del recipiente del ánodo) también migran hacia el puente salino para mantener la carga global en equilibrio. Dos iones NO_3^- migran por cada ion Cu^{2+}.

Recuerde que en la celda zinc-cobre, el electrodo de cobre era el *cátodo*; ahora en la celda cobre-plata, el electrodo de cobre es el *ánodo*.

> Que un electrodo en particular actúe ya sea como ánodo o cátodo en una celda voltaica depende de la identidad del otro electrodo de la celda.

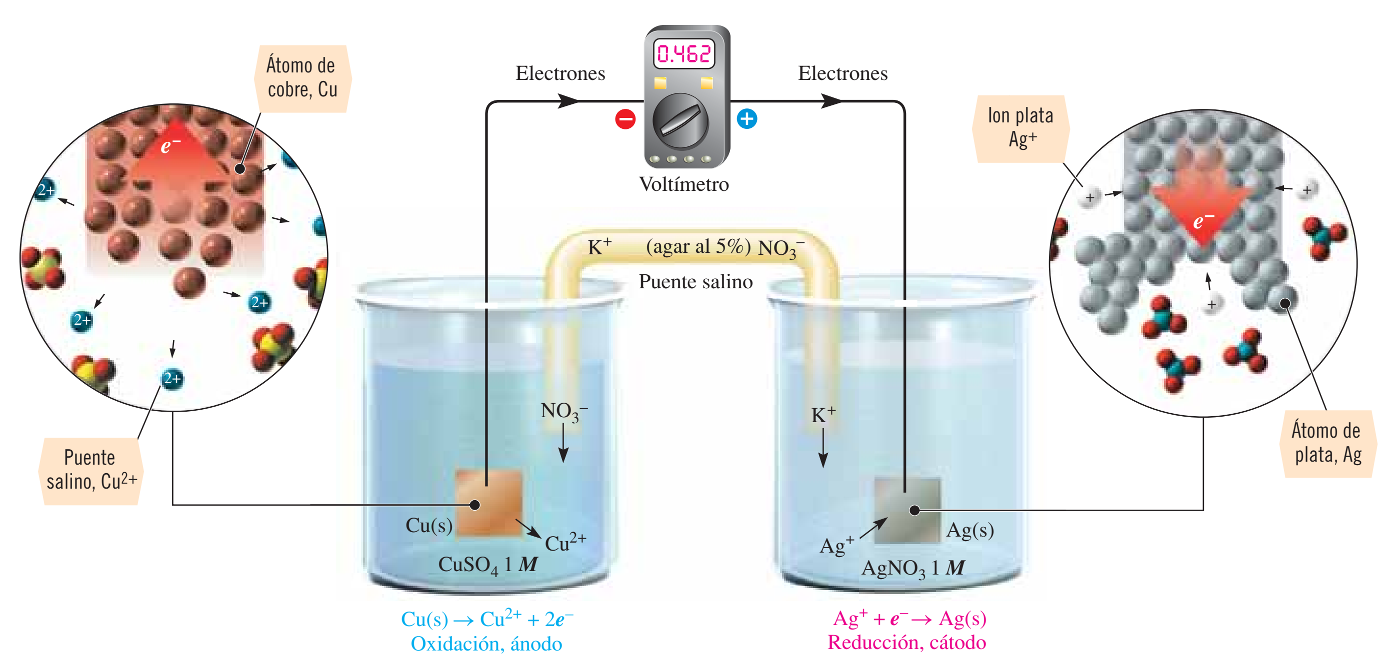
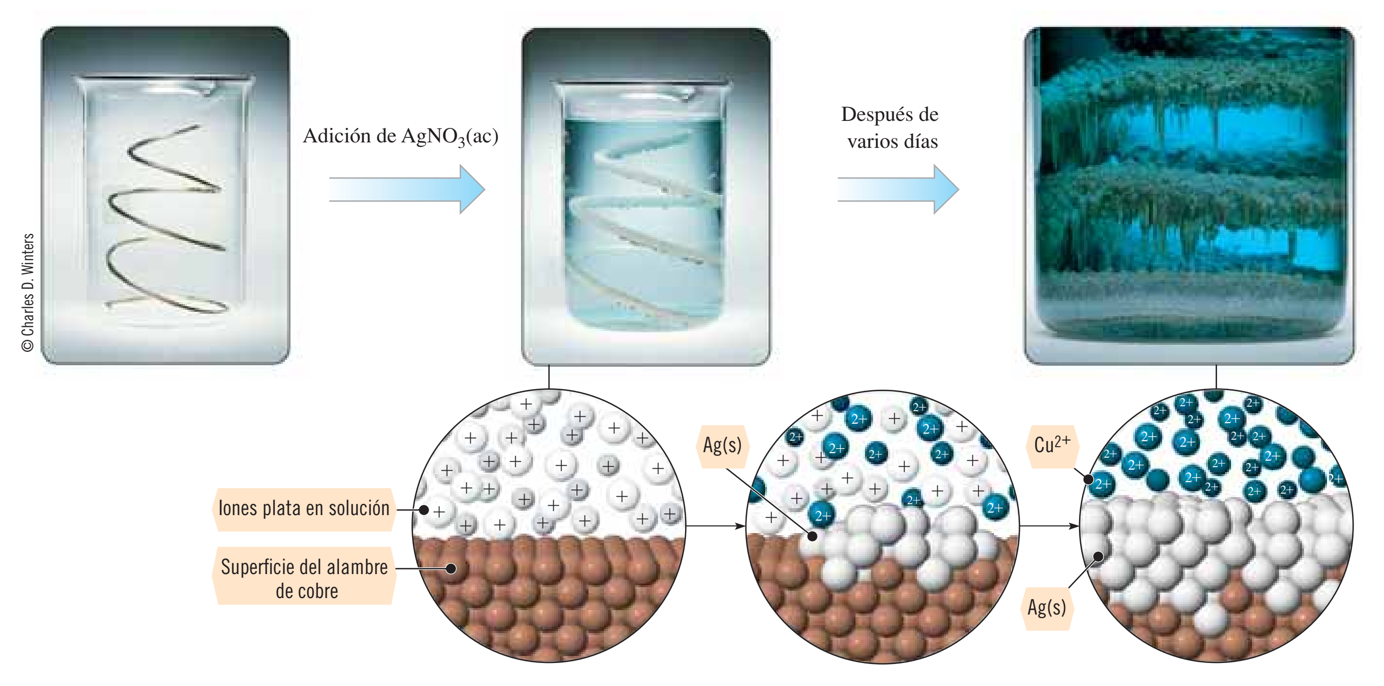


Figura 21.7 En la celda voltaica cobre-plata tiene lugar la reacción

$$Cu(s) + Ag^+(ac) \longrightarrow Cu^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

El potencial estándar de esta celda es de 0.462 volt. Esta celda estándar puede representarse como $Cu|Cu^{2+}(1\ M)||Ag^+(1\ M)|Ag$.

► En este puente salino no se utiliza KCl debido a que los iones Cl^- reaccionarían con los iones Ag^+ para formar AgCl(s) insoluble.



En una solución incolora de nitrato de plata, $AgNO_3$, se introduce una espiral de alambre de cobre. Los iones plata se salen gradualmente de la solución y se adhieren al alambre. La solución de nitrato de cobre resultante es azul.

$$2Ag^{2+} \ 1 \ Cu\,(s) \longrightarrow 2Ag(s) \ 1 \ Cu^{2+}$$

Ocurre la misma reacción espontánea (que favorece la formación de productos) cuando las dos semirreacciones se separan en la celda cobre-plata (véase la figura 21.7).

Cuando en una solución azul de sulfato cúprico se introduce un alambre de plata no ocurre reacción alguna. La reacción

$$Cu^{2+} \ 1 \ 2Ag(s) \longrightarrow Cu(s) + 2Ag^{+}$$

es la inversa de la reacción espontánea que se muestra aquí y en la figura 21.7; su E^0_{celda} es *negativo* y *no es espontánea* (favorece la formación de reactivos).

En la celda zinc-cobre se advierte que el ion Cu^{2+} se reduce con más facilidad (es un agente oxidante más fuerte) que el ion Zn^{2+}, por lo tanto, el Cu^{2+} oxida al zinc metálico a Zn^{2+}. En contraste, en la celda cobre-plata, el ion Ag^{+} se reduce con más facilidad (es un agente oxidante más fuerte) que el ion Cu^{2+}, en consecuencia, el Ag^{+} oxida a los átomos de Cu a Cu^{2+}. Por el contrario, el Zn metálico es un agente reductor más fuerte que el Cu metálico y el Cu metálico es un agente reductor más fuerte que la Ag metálica. Ahora pueden ordenarse las especies que se han estudiado según su fuerza creciente como agentes oxidantes y como agentes reductores.

$$Zn^{2+} < Cu^{2+} < Ag^{+} \qquad\qquad Ag < Cu < Zn$$

Fuerza creciente de los agentes oxidantes → | Fuerza creciente de los agentes reductores →

Estos resultados son la base de la serie de actividad (consulte la tabla 6.9).

Potenciales estándar de electrodo

Los potenciales de las celdas voltaicas estándar de zinc-cobre y cobre-plata son de 1.100 volts y 0.462 volt, respectivamente. Mediante la magnitud del potencial de celda se mide la espontaneidad de su reacción rédox. *Los potenciales de celda elevados (más positivos) son indicativos de una mayor fuerza impulsora de la reacción tal como está escrita*. En condiciones estándar, la oxidación del Zn metálico con iones Cu^{2+} tiene una mayor tendencia a ser completa que la oxidación de Cu metálico con iones Ag^{+}. Resulta conveniente separar el potencial total de celda indicando la contribución individual de las dos semirreacciones, lo cual permite determinar la tendencia

relativa de que tenga lugar una semirreacción de oxidación o de reducción en particular. Esta información proporciona la base cuantitativa para establecer la fuerza de agentes oxidantes y reductores. En las secciones siguientes se verá cómo se hace esto con las medias celdas.

21.11 Electrodo estándar de hidrógeno

Cada oxidación debe ocurrir junto con una reducción (esto es, los electrones deben tener un sitio a dónde ir). Así que es imposible determinar el potencial de un *solo* electrodo. Por lo tanto, se establece un patrón arbitrario. El electrodo de referencia convencional es el **electrodo estándar de hidrógeno (EEH)**. Este electrodo se compone de una pieza de metal recubierta, mediante electrólisis, por una superficie negra rugosa del metal inerte platino, sumergida en una solución de H^+ 1 *M*. A través de una cubierta de vidrio dentro de la cual se encuentra el electrodo platinizado, se burbujea hidrógeno, H_2, a 1 atm de presión (figura 21.8).

Figura 21.8 Electrodo estándar de hidrógeno (EEH). En la figura 21.9 se muestra una vista a nivel molecular del funcionamiento del EEH como cátodo; en la figura 21.10, se muestra la operación del EEH como ánodo.

> Por convención internacional, al electrodo estándar de hidrógeno se le asigna de manera arbitraria un potencial *exactamente* de 0.0000 … volt.

Semirreacción del EEH	E^0 (potencial estándar de electrodo)	
$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	exactamente 0.0000 . . . volt	(EEH, como ánodo)
$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	exactamente 0.0000 . . . volt	(EEH, como cátodo)

▶ El superíndice de E^0 indica condiciones termodinámicas estándar.

Como se estudiará en la sección 21.14, esta definición arbitraria sienta las bases para describir el potencial relativo (y, por lo tanto, la espontaneidad relativa) de cualquier proceso de semicelda. Una celda estándar se construye con un electrodo estándar de hidrógeno y algún otro electrodo estándar (semicelda). Como el potencial de electrodo definido del EEH contribuye exactamente con 0 volt a la suma, el voltaje de la celda completa se atribuye por completo a la otra semicelda.

21.12 Celda zinc-EEH

Esta celda se compone de un EEH en un vaso de precipitados y una cinta de zinc sumergida en solución de cloruro de zinc 1 *M* en otro vaso de precipitados (véase la figura 21.9). Un alambre y un puente salino completan el circuito. Cuando el circuito está cerrado, se pueden hacer las observaciones siguientes.

1. El potencial inicial de la celda es de 0.763 volt.
2. Conforme va operando la celda, la masa del electrodo de zinc disminuye; aumenta la concentración de iones Zn^{2+} de la solución en torno del electrodo de zinc.
3. En el EEH, la concentración de H^+ disminuye. Se produce H_2 gaseoso.

De estas observaciones puede concluirse que ocurren las semirreacciones y reacción de celda siguientes.

		E^0	
(oxidación, ánodo)	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	0.763 V	
(reducción, cátodo)	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000 V	(por definición)
(reacción de celda)	$Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2$	$E^0_{celda} = 0.763$ V	(medido)

Del potencial estándar del ánodo *más* el potencial estándar de celda del cátodo resulta el potencial estándar de celda. El potencial del EEH es de 0.000 volt y el potencial estándar de celda que se encuentra es de 0.763 V. Por lo tanto, el potencial estándar del ánodo de zinc debe ser de 0.763 V. En la figura 21.9 se describe la celda $Zn|Zn^{2+}$ (1.0 M)$\|H^+$(1.0 M), H_2(1atm)|Pt.

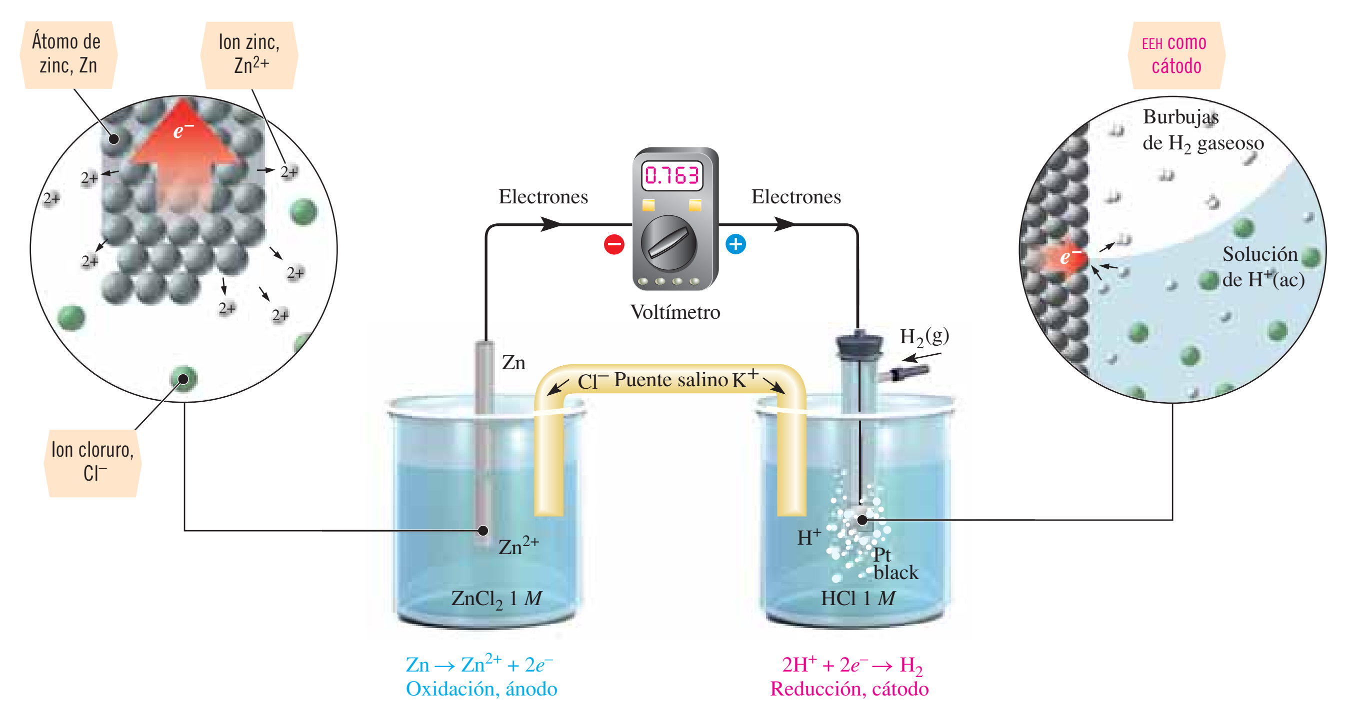


Figura 21.9 Celda $Zn|Zn^{2+}(1\ M)||H^+(1\ M); H_2(1\ \text{atm})|Pt$, en la cual tiene lugar la siguiente reacción neta:

$$Zn(s) + 2H^+(ac) \longrightarrow Zn^{2+}(ac) + H_2(g)$$

En esta celda, el electrodo estándar de hidrógeno funciona como cátodo.

Advierta que en *esta* celda, el H^+ se reduce a H_2, por lo tanto, el EEH es el *cátodo*. En el otro electrodo, el zinc metálico se oxida a Zn^{2+}, de modo que el electrodo de zinc es el *ánodo* en esta celda.

La idea de "presión electrónica" ayuda a explicar este proceso. El potencial de reducción negativo de la semirreacción

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad E^0_{\text{oxidación}} = +0.763\ V$$

indica que esta reacción es *menos favorable* que la reducción correspondiente a H_2,

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0_{\text{oxidación}} = 0.000\ V$$

▶ Lo que de manera informal recibe el nombre de "presión electrónica" es la tendencia a experimentar oxidación.

Antes de conectarse, cada semicelda construye un suministro de electrones en espera de ser liberado, generando así una presión electrónica. El proceso con el valor de E^0 más *positivo* es el favorable. Por lo tanto, es razonable suponer que la presión que se genera en el electrodo de zinc es mayor que la del electrodo de H_2. En consecuencia, cuando la celda está conectada, los electrones que se liberan en la oxidación del Zn fluyen por el alambre *del electrodo de Zn al electrodo de H_2*, donde se consumen en la reducción de los iones H^+. La oxidación se efectúa en el electrodo de zinc (ánodo) y la reducción tiene lugar en el electrodo de hidrógeno (cátodo).

21.13 Celda cobre-EEH

Otra celda voltaica se compone de un EEH en un vaso de precipitados y una tira de Cu metálico sumergida en una solución de sulfato de cobre(II) 1 *M* en otro vaso de precipitados. Un alambre y un puente salino completan el circuito. En esta celda se observa lo siguiente (figura 21.10).

1. El potencial de celda inicial es de 0.337 volt.
2. Se consume hidrógeno gaseoso. En la solución del EEH la concentración de H^+ *aumenta*.
3. La masa del electrodo de cobre aumenta. En la solución en torno del electrodo de cobre la concentración de iones Cu^{2+} *disminuye*.

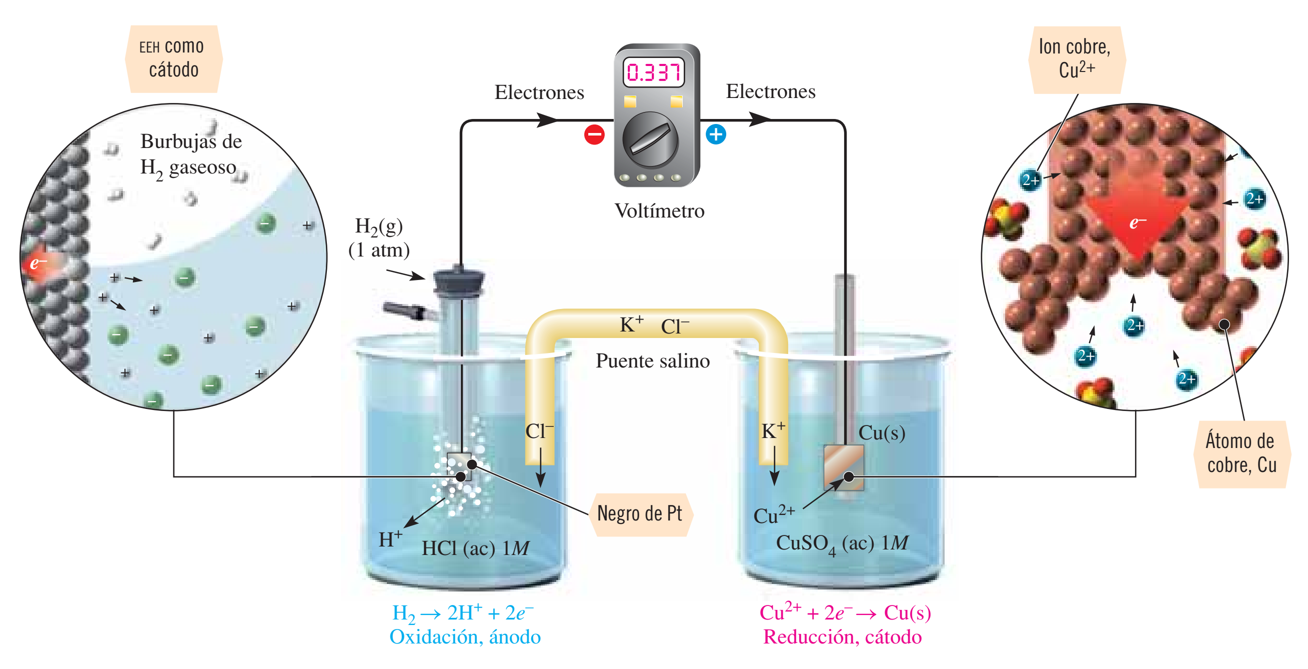


Figura 21.10 Celda estándar cobre-EEH,

$$Pt|H_2(1\ atm), H^+(1\ M)||Cu^{2+}(1\ M)|Cu$$

En esta celda, el electrodo estándar de hidrógeno funciona como ánodo. La reacción neta es

$$H_2(g) + Cu^{2+}(ac) \longrightarrow 2H^+(ac) + Cu(s)$$

Por lo tanto, tienen lugar las semirreacciones y la reacción de celda siguientes.

		E^0	
(oxidación, ánodo)	$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^-$	0.000 V	(por definición)
(reducción, cátodo)	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	0.337 V	
(reacción de celda)	$H_2 + Cu^{2+} \longrightarrow 2H^+ + Cu$	$E^0_{celda} = 0.337$ V	(medido)

En esta celda el EEH funciona como *ánodo*, y los iones Cu^{2+} oxidan el H_2 a iones H^+. El potencial estándar de electrodo de la semicelda de cobre es de 0.337 volt como *cátodo* en la celda Cu-EEH.

▶ Recuerde que en la celda Zn-EEH, el EEH era el *cátodo*.

De nuevo, puede considerarse $E^0_{oxidación}$ en las dos medias celdas como "presión electrónica".

$$Cu \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \qquad E^0_{oxidación} = -0.337\ V$$

$$H_2 \longrightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad E^0_{oxidación} = 0.000\ V$$

▶ Cuando se invierte la reacción de la semicelda y se escribe como oxidación, se debe invertir el signo.

Ahora el electrodo de hidrógeno posee la mayor presión electrónica ($E^0_{oxidación}$ más positiva y menos negativa). Cuando la celda se conecta, los electrones fluyen por el alambre del electrodo de hidrógeno al electrodo de cobre. El H_2 se oxida a $2H^+$ (ánodo) y el Cu^{2+} se reduce a Cu (cátodo).

21.14 Potenciales estándar de electrodo

Se puede establecer una serie de potenciales representativa de electrodo midiendo los potenciales de otros electrodos estándar respecto del EEH tal como se describió en las celdas voltaicas estándar Zn-EEH y Cu-EEH. El **potencial estándar del electrodo** para cualquier semicelda es el potencial respecto del electrodo estándar de hidrógeno medido a 25 ºC cuando la concentración de cada ion en la solución es de 1 *M* y la presión de cualquier gas que esté involucrado es 1 atm.

▶ La serie de actividad (tabla 6.9) se basa en los potenciales estándar del electrodo.

Por convención, el potencial estándar del electrodo para cada semicelda siempre se tabula como un proceso de *reducción*.

Muchos electrodos se componen de metales o no metales en contacto con sus iones. Se vio (sección 21.12) que el electrodo estándar de Zn se comportó como ánodo frente al EEH y que el potencial estándar de *oxidación* de la semicelda de Zn es de 0.763 volt.

		$E^0_{\text{oxidación}}$
(como ánodo)	$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^-$	+0.763 V
	forma reducida $\longrightarrow$ forma oxidada + ne^-	(potencial estándar de *oxidación*)

Por lo tanto, el potencial de *reducción* del electrodo estándar de zinc actuando como *cátodo* respecto del EEH es el negativo de éste, o −0.763 volt.

		$E^0_{\text{oxidación}}$
(como cátodo)	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763 V
	forma oxidada + ne^- $\longrightarrow$ forma reducida	(potencial estándar de *reducción*)

Por convención internacional, los potenciales estándar de electrodo se tabulan como *semirreacciones de reducción*, las cuales indican la tendencia de los electrodos a comportarse como cátodos frente al EEH. Los electrodos con valores de E^0 positivos de las semirreacciones de reducción actúan como cátodos frente al EEH; los electrodos con valores de E^0 negativos de las semirreacciones de reducción actúan como ánodos frente al EEH.

Electrodos con $E^0_{\text{reducción}}$ *positivo*	**Electrodos con $E^0_{\text{reducción}}$ *negativo***
La reducción ocurre con *más facilidad* que la reducción de $2H^+$ a H_2.	La reducción ocurre con *más dificultad* que la reducción de $2H^+$ a H_2.
El electrodo actúa como *cátodo* frente al EEH (el cual actúa como ánodo).	El electrodo actúa como *ánodo* frente al EEH (el cual actúa como cátodo).

Cuanto más positivo es el valor de E^0 de una semirreacción, tanto mayor es la tendencia para que la semirreacción tenga lugar de manera directa tal como está escrita. Por el contrario, cuanto más negativo es el valor de E^0 de una semirreacción, tanto mayor es la tendencia para que la semirreacción tenga lugar en dirección inversa tal como está escrita.

En la tabla 21.2 aparecen los potenciales estándar de reducción de algunos elementos.

▶ El *agente oxidante se reduce.*

1. Todas las especies del lado *izquierdo* son cationes metálicos, iones hidrógeno o no metales como elementos. Todos son agentes *oxidantes* (*forma oxidada* de los elementos). Su fuerza como agentes oxidantes aumenta de arriba abajo, esto es, los valores de $E^0_{\text{reducción}}$ se vuelven más positivos. El flúor, F_2, es el agente oxidante más fuerte y el Li^+ es un agente oxidante muy débil.

▶ El *agente reductor se oxida.*

2. Las especies del lado *derecho* son metales libres, hidrógeno o aniones de no metales. Todos son *agentes reductores* (*forma reducida* de los elementos). Su fuerza como agentes reductores aumenta de abajo hacia arriba, esto es, los valores de $E^0_{\text{reducción}}$ se vuelven más negativos. El Li metálico es el agente reductor más fuerte y el F^- es un agente reductor muy débil.

Cuanto más positivo es un potencial de reducción, la especie de la izquierda es un agente oxidante más fuerte y la especie de la derecha es un agente reductor más débil.

Tabla 21.2 Potenciales estándar de reducción en solución acuosa a 25 °C

Elemento	Semirreacción de reducción	Potencial estándar de reducción E^0 (volts)
Li	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$	−3.045
K	$K^+ + e^- \longrightarrow K$	−2.925
Ca	$Ca^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ca$	−2.87
Na	$Na^+ + e^- \longrightarrow Na$	−2.714
Mg	$Mg^+ + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.37
Al	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.66
Zn	$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- \longrightarrow Cr$	−0.74
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.44
Cd	$Cd^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cd$	−0.403
Ni	$Ni^{2+} + 2e^- \longrightarrow Ni$	−0.25
Sn	$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.14
Pb	$Pb^{2+} + 2e^- \longrightarrow Pb$	−0.126
H_2	$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2$	0.000 (electrodo de referencia)
Cu	$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.337
I_2	$I^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2I^-$	+0.535
Hg	$Hg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Hg$	+0.789
Ag	$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$	+0.799
Br_2	$Br^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Br^-$	+1.08
Cl_2	$Cl^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-$	+1.360
Au	$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.50
F_2	$F^{2+} + 2e^- \longrightarrow 2F^-$	+2.87

Aumento de la fuerza como agente oxidante facilidad creciente de reducción

Aumento de la fuerza como agente reductor; facilidad creciente de oxidación

21.15 Usos de los potenciales estándar de electrodo

La aplicación más importante de los potenciales de electrodo es la predicción de la espontaneidad de las reacciones rédox. En general, los potenciales estándar de electrodo pueden usarse para determinar la espontaneidad de las reacciones rédox, no importa si las reacciones tienen o no lugar en celdas electroquímicas.

Suponga que se hace esta pregunta: en condiciones estándar, ¿los iones Cu^{2+} oxidarán al Zn metálico a iones Zn^{2+} o los iones Zn^{2+} oxidarán al cobre metálico a iones Cu^{2+}? Una de las dos reacciones posibles es espontánea y la reacción inversa no será espontánea. Deberá determinarse cuál es la reacción espontánea. La respuesta a esta pregunta ya se conoce (consulte los resultados experimentales de la sección 21.9). Sin embargo, se hará una demostración del procedimiento para predecir la reacción espontánea a partir de los valores conocidos de los potenciales estándar de electrodo.

1. Se seleccionan las semirreacciones apropiadas de la tabla de potenciales estándar de reducción.
2. Se escribe la ecuación de la semirreacción con el valor más positivo (o menos negativo) de E^0 *de reducción*, junto con su potencial.
3. Se escribe la ecuación de la otra semirreacción *como una oxidación* y se escribe su *potencial de oxidación*; para hacer esto, se invierte la semirreacción de reducción tabulada y se cambia el signo de E^0. (Al invertir una semirreacción o una reacción completa también se cambia el signo de su potencial.)
4. Se balancea la transferencia de electrones. *Los potenciales no se multiplican por el número que se emplea para balancear la transferencia de electrones*. La razón es que cada potencial representa una *tendencia* de que una reacción ocurra respecto del EEH; no depende de *cuántas veces* ocurra. Un potencial eléctrico es una *propiedad intensiva*.

5. Se suman las semirreacciones de reducción y oxidación y se suman los potenciales de reducción y oxidación. E^0_{celda} siempre será *positivo* para la reacción global de celda resultante, lo cual indica que la reacción tal como está escrita *favorece la formación de productos (es espontánea)*. Un valor *negativo* de E^0_{celda} indica que la reacción *favorece la formación de reactivos (no es espontánea)*.

En el caso de la celda que se describe aquí, el par Cu^{2+}/Cu tiene el potencial de reducción más positivo, por lo tanto, se mantiene como semirreacción de reducción y se invierte la otra semirreacción. Siguiendo los pasos descritos, se obtiene la ecuación de la reacción espontánea (que favorece la formación de productos).

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad +0.337\text{ V} \longleftarrow \text{potencial de reducción}$$
$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad +0.763\text{ V} \longleftarrow \text{potencial de oxidación}$$
$$Cu^{2+} + Zn \longrightarrow Cu + Zn^{2+} \qquad E^0_{celda} = +1.100\text{ V}$$

El valor positivo de E^0_{celda} indica que la reacción directa es espontánea (favorece la formación de productos) en condiciones estándar. Por lo tanto, se concluye que los iones cobre(II) oxidan al zinc metálico a iones Zn^{2+} y se reducen a cobre metálico. (En la sección 21.9 se mostró que el potencial de la celda voltaica estándar zinc-cobre es de 1.100 volts. Ésta es la reacción espontánea que tiene lugar.)

El valor de E^0 de la reacción inversa es negativo y no es espontánea.

$$\text{reacción no espontánea:} \quad Cu + Zn^{2+} \longrightarrow Cu^{2+} + Zn \qquad E^0_{celda} = -1.100\text{ volts}$$

Para que esta reacción ocurra, tendría que suministrarse energía eléctrica con una diferencia de potencial superior a 1.100 volts. Esto es, la reacción no espontánea tendría que llevarse a cabo en una *celda electrolítica*.

Ejemplo 21.3 Predicción de la dirección de las reacciones

En condiciones estándar, ¿los iones cromo(III), Cr^{3+}, oxidan al cobre metálico a iones cobre(II), Cu^{2+}, o los iones Cu^{2+} oxidan al cromo metálico a iones Cr^{3+}? Escriba la ecuación de la reacción espontánea (que favorece la formación de productos) y calcule E^0_{celda} de esta reacción.

Estrategia

Se consulta la tabla de potenciales estándar de reducción y se seleccionan las dos semirreacciones apropiadas.

Respuesta

El potencial de reducción más positivo es el de la semirreacción del cobre, de modo que se escribe primero. A continuación se escribe la semirreacción del cromo como una oxidación, se balancea la transferencia de electrones y se suman las dos semirreacciones y sus potenciales.

		E^0
$3(Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu)$	(reducción)	+0.337 V
$2(Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e^-)$	(oxidación)	+0.74 V
$2Cr + 3Cu^{2+} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3Cu$	E^0_{celda} =	+1.08 V

Como E^0_{celda} es positivo, se sabe que la reacción favorece la formación de productos (espontánea).

Los iones Cu^{2+} oxidan de manera espontánea al Cr metálico a iones Cr^{3+} y se reducen a Cu metálico.

Ahora debe resolver el ejercicio 58a.

Es muy importante recordar cambiar el signo del potencial E^0 siempre que se invierta una semirreacción, como se da aquí en el caso del cromo. También debe advertirse que los potenciales E^0 *no* se multiplican por los factores que se usan para balancear el número de electrones cuando se suman las semirreacciones para obtener la ecuación global balanceada.

Sugerencia para resolver problemas El signo de E^0 indica la espontaneidad

En una reacción que es espontánea en *condiciones estándar*, E^0_{celda} debe ser positivo. Un valor negativo de E^0_{celda} indica que si se invierte la reacción que se escribió para obtener este valor negativo, entonces se obtendrá la reacción espontánea en condiciones estándar.

21.16 Potenciales estándar de electrodo de otras semirreacciones

En ciertas medias celdas, las especies oxidada y reducida se encuentran como iones en solución en contacto con electrodos inertes; por ejemplo, la semicelda estándar ion hierro(III)/ion/hierro(II) tiene concentraciones 1 *M* de los dos iones, lo que implica la siguiente semirreacción.

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

La semicelda estándar del ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$)/ion cromo(III) contiene una concentración 1 *M* de los dos iones en contacto con un electrodo inerte. La semirreacción balanceada en solución ácida (H^+ 1.0 *M*) es

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = +1.33\ V$$

En la tabla 21.3 y en el apéndice J aparecen los potenciales estándar de reducción de algunas otras reacciones. Estos potenciales pueden usarse como los de la tabla 21.2.

▶ El platino metálico suele utilizarse como material inerte en el electrodo; estas dos medias celdas estándar pueden mostrarse en notación abreviada como Pt|Fe^{3+}(1 *M*), Fe^{2+}(1 *M*) y Pt|$Cr_2O_7^{2-}$(1 *M*), Cr^{3+}(1 *M*)

A NALICE

Si en algún lugar de la semirreacción aparece H^+, la solución es ácida y la presencia de OH^- significa que la solución es básica.

Tabla 21.3 Potencial estándar de reducción de medias semiceldas seleccionadas

Semirreacción de reducción		Potencial estándar de reducción E^0 (volts)
$Zn(OH)_4^{2-} + 2e^-$	$\longrightarrow Zn + 4OH^-$	−1.22
$Fe(OH)_2 + 2e^-$	$\longrightarrow Fe + 2OH^-$	−0.877
$2H_20 + 2e^-$	$\longrightarrow H_2 + 2OH^-$	−0.828
$PbSO_4 + 2e$	$\longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$	−0.356
$NO_3^- + H_2O + 2e^-$	$\longrightarrow NO_2^- + 2OH^-$	+0.01
$Sn^{4+} + 2e^-$	$\longrightarrow Sn^{2+}$	+0.15
$AgCl + e^-$	$\longrightarrow Ag + Cl^-$	+0.222
$Hg_2Cl_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2Hg + 2Cl^-$	+0.27
$O_2 + 2H_2O + 4e^-$	$\longrightarrow 4OH^-$	+0.40
$NiO_2 + 2H_2O + 2e^-$	$\longrightarrow Ni(OH)_2 + 2OH^-$	+0.49
$H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow H_3AsO_3 + H_2O$	+0.58
$Fe^{3+} + e^-$	$\longrightarrow Fe^{2+}$	+0.771
$ClO^- + H_2O + 2e^-$	$\longrightarrow Cl^- + 2OH^-$	+0.89
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^-$	$\longrightarrow NO + 2H_2O$	+0.96
$O_2 + 4H^+ + 4e^-$	$\longrightarrow 2H_2O$	+1.229
$Cr_2O_7^{2} + 14H^+ + 6e^-$	$\longrightarrow 2Cr^{3+}\ 7H_2O$	+1.33
$Cl_2 + 2e^-$	$\longrightarrow 2Cl^-$	+1.360
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^-$	$\longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.507
$PbO_2 + HSO_4^{2-} + 3H^+ + 2e^-$	$\longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$	+1.685

Aumento de la fuerza como agente oxidante facilidad creciente de reducción (↓)

Aumento de la fuerza como agente reductor; facilidad creciente de oxidación (↑)

A NALICE

Debe ponerse atención especial en las condiciones (ácida o básica) y en las reacciones de semicelda mencionadas en el problema; por ejemplo, en la tabla 21.3 también hay una semirreacción en la que el NO_3^- se reduce a NO_2^-. Ésta no es la semirreacción correcta que debe usarse en esta pregunta.

Ejemplo 21.4 Predicción de la dirección de las reacciones

En solución ácida y condiciones estándar, ¿los iones estaño(IV), Sn^{4+}, oxidan al óxido de nitrógeno gaseoso, NO, a iones nitrato NO_3^-, o los iones NO_3^- oxidan a los iones Sn^{2+} a Sn^{4+}? Escriba la ecuación de reacción espontánea (que favorece la formación de productos) y calcule E^0_{celda} de esta reacción.

Estrategia

Se consulta la tabla de potenciales estándar de reducción (tabla 21.3) y se seleccionan las semirreacciones apropiadas.

Respuesta

El valor más positivo de E^0 pertenece a la semirreacción de reducción NO_3^-/NO, por lo tanto, se escribe primero y la semirreacción Sn^{4+}/Sn^{2+} se escribe como una oxidación. Se balancea la transferencia de electrones y se suman las dos semirreacciones para obtener la ecuación de la reacción *espontánea*; luego se suman los potenciales de las semirreacciones para obtener el potencial global de celda.

$$
\begin{array}{llr}
 & & \boldsymbol{E^0} \\
2(NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow NO + 2H_2O) & \text{(reducción)} & +0.96\text{ V} \\
3(Sn^{2+} \longrightarrow Sn^{4+} + 2e^-) & \text{(oxidación)} & -0.15\text{ V} \\
\hline
2NO_3^- + 8H^+ + 3Sn^{2+} \longrightarrow 2NO + 4H_2O + 3Sn^{4+} & E^0_{\text{celda}} = & +0.81\text{ V}
\end{array}
$$

Dado que en esta reacción E^0_{celda} es positivo,

los iones nitrato oxidan de manera espontánea a los iones estaño(II) a iones estaño(IV) y se reducen a óxido de nitrógeno en solución ácida.

Ahora debe resolver los ejercicios 59 y 60.

ANALICE

Recuerde las cursivas del paso 4 del procedimiento dado en la sección 21.15. *¡Los potenciales no se multiplican por los números que se utilizan para balancear la transferencia de electrones!* Hacerlo así lleva al error muy común en cálculos de E^0_{celda}.

Sugerencia para resolver problemas Recuerde el significado de condiciones estándar

Cuando se dice que una reacción tiene lugar en *condiciones estándar*, se quiere dar a entender lo siguiente:

1. La temperatura es la termodinámica estándar, 25 °C, a menos que se especifique otra cosa.

2. Todos los reactivos y productos se encuentran a *actividad unitaria*, lo que significa que

- **a.** Toda especie en solución que tome parte en la reacción está exactamente a una concentración 1 *M*;
- **b.** Todo gas que tome parte en una reacción está exactamente a 1 atm de presión;
- **c.** Cualquier otra sustancia que tome parte en una reacción es *pura*.

(Cuando se dice "toma parte en una reacción" quiere decir ya sea como reactivo o producto.) Éstas son las mismas condiciones que se describieron como *condiciones estándar* con fines termodinámicos (consulte la sección 15.6). Cuando una o más de estas condiciones no se satisfacen, los cálculos deben ajustarse a las condiciones que se encuentren fuera de las condiciones estándar. En la sección 21.19 se verá cómo hacerlo.

▶ Recuerde que la temperatura no es oficialmente parte de las condiciones estándar. Sin embargo, la mayoría de los datos termodinámicos se dan a una temperatura de 25 °C.

Ahora que se sabe cómo utilizar potenciales estándar de reducción, se usarán para explicar la reacción que ocurre en la electrólisis de NaCl acuoso. En las primeras dos celdas electrolíticas que se estudiaron tomaban parte NaCl *fundido* y NaCl *acuoso* (consulte las secciones 21.3 y 21.4). No hubo duda de que en el NaCl fundido se formaba Na metálico por reducción de Na^+ y que se producía Cl_2 gaseoso por oxidación de Cl^-; sin embargo, en el NaCl acuoso, se encontró que, en lugar del Na^+, el H_2O se reducía. Esto es coherente con el potencial de reducción menos negativo del H_2O, en comparación con el del Na^+.

$$
\begin{array}{lr}
 & \boldsymbol{E^0} \\
2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^- & -0.828\text{ V} \\
Na^+ + e^- \longrightarrow Na & -2.714\text{ V}
\end{array}
$$

La especie que se reduce con más facilidad, el H_2O, se reduce.

Mediante los potenciales de electrodo se mide la probabilidad *termodinámica* relativa de las diversas semirreacciones. En la práctica, los factores cinéticos pueden complicar las cosas. Por ejemplo, en ocasiones el proceso que se lleva a cabo en el electrodo queda limitado por la rapidez de difusión de las especies disueltas hacia o desde la superficie de éste. En ciertos cátodos, la rapidez de la transferencia de electrones del electrodo al reactivo es la etapa determinante de

la velocidad, y debe aplicarse un voltaje más elevado (llamado *sobrevoltaje*) para que ocurra la reducción. A causa de estos factores, la semirreacción que es *termodinámicamente* más favorable que alguno de los demás procesos podría no tener lugar a una velocidad significativa. En la electrólisis del NaCl acuoso, el Cl^- se oxida a Cl_2 gaseoso (−1.360 V), en lugar de que el agua se oxide para producir O_2 gaseoso (−1.229 V), debido al sobrevoltaje del O_2 sobre el Pt, el electrodo inerte.

21.17 Corrosión

La **corrosión** ordinaria es el proceso rédox por el cual los metales se oxidan con oxígeno, O_2, en presencia de humedad. Existen otros tipos de corrosión, pero éste es el más común. El problema de la corrosión y su prevención es de interés tanto práctico como teórico. A la corrosión se debe la pérdida anual de mucho dinero en productos metálicos. El mecanismo de la corrosión se ha estudiado con amplitud, y ahora se sabe que la oxidación de metales ocurre con más facilidad en los puntos de tensión (donde los metales son más "activos"). Así, un clavo de acero, que en su mayor parte es hierro (consulte la sección 22.7), primero se corroe en la punta y en la cabeza (véase la figura 21.11); un clavo doblado se corroe con más facilidad en el doblez.

▶ La sal (NaCl), por sí misma, no causa corrosión activa. Su papel es acelerar la corrosión de casi todos los metales, en especial el acero, haciendo que la capa de agua sea más conductora de la electricidad. Esto facilita que el O_2 oxide al metal, por medio del agua salada, que es conductora de electricidad, ya que el contacto físico con la superficie metálica es más directo, sin tener que difundirse a través de la capa de agua.

En un objeto de acero, un punto de tensión actúa como ánodo donde el hierro se oxida a iones hierro(II) y se forman huecos (figura 21.12).

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \qquad \text{(oxidación, ánodo)}$$

Entonces, los electrones fluyen por el clavo hacia las partes expuestas al O_2. Estas áreas actúan como cátodos, donde el oxígeno se reduce a iones hidróxido, OH^-.

$$O_2 + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^- \qquad \text{(reducción, cátodo)}$$

B En un gel de agar que contiene fenolftaleína y ferricianuro de potasio, $K_3[Fe(CN)_6]$ se colocaron dos clavos. A medida que se van corroyendo, los clavos producen iones Fe^{2+} en los extremos y en el doblez (una oxidación, por lo tanto, son regiones anódicas). Los iones Fe^{2+} reaccionan con los iones $[Fe(CN)_6]^{3-}$ para formar $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$, un compuesto de color azul intenso. El resto de cada clavo es el cátodo, en el cual el H_2O se reduce a H_2 y iones OH^-. Los iones OH^- hacen que la fenolftaleína presente un color rosa.

Figura 21.11 Corrosión común del acero (hierro).

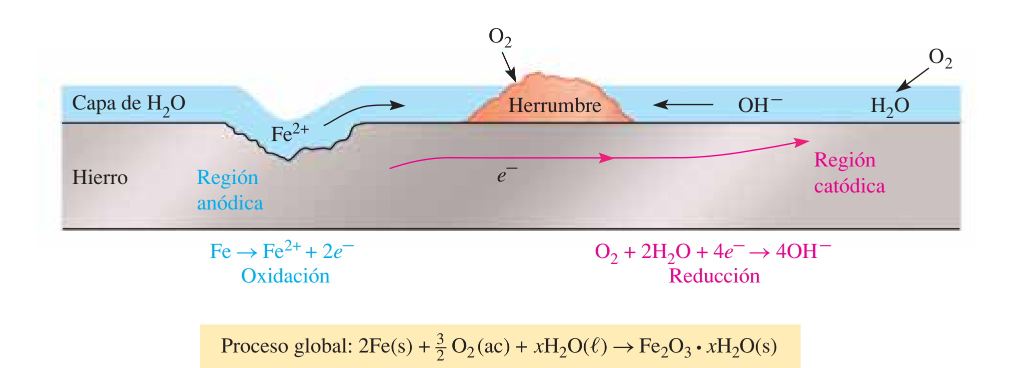
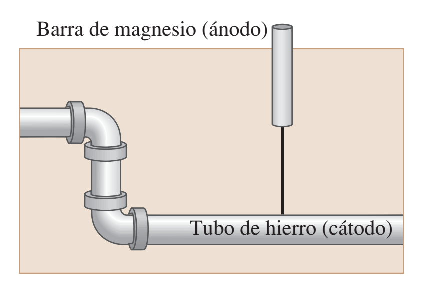
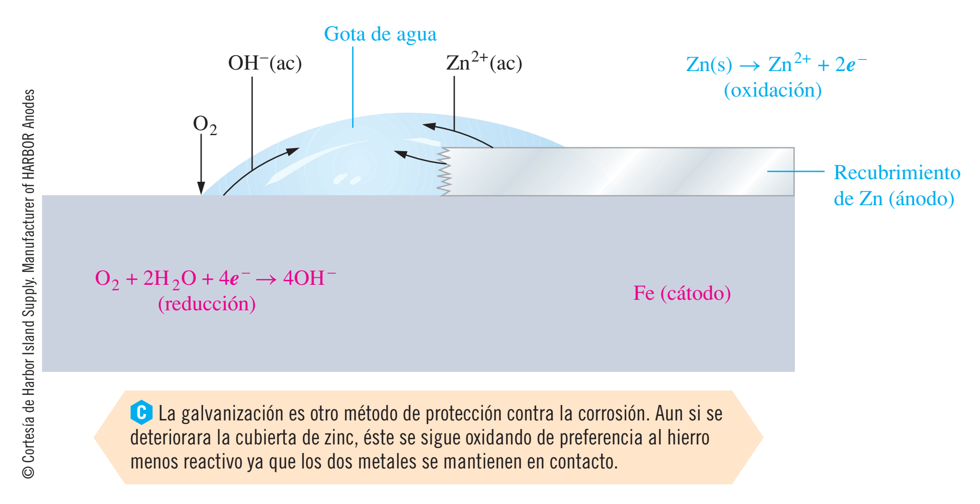


Figura 21.12 Corrosión del hierro. Los huecos aparecen en la región anódica, donde el hierro metálico se oxida a Fe^{2+}. La herrumbre aparece en la región catódica.



A Protección catódica de un tubo de hierro bajo tierra. En lugar del hierro se oxida una barra de zinc o magnesio. De manera eventual, el ánodo de “sacrificio” tiene que cambiarse.

B Protección catódica de cascos de barcos. Las tiras horizontales pequeñas y amarillas son bloques de titanio (recubiertos con platino) que se insertan en el casco del barco, el cual es de acero (principalmente hierro) y cuando el barco se encuentra en agua salada, los bloques de titanio se convierten en el ánodo, y el casco en el cátodo de una celda voltaica. Como la oxidación siempre ocurre en el ánodo, el casco de acero (el cátodo) queda protegido de la oxidación (corrosión).



C La galvanización es otro método de protección contra la corrosión. Aun si se deteriorara la cubierta de zinc, éste se sigue oxidando de preferencia al hierro menos reactivo ya que los dos metales se mantienen en contacto.

Figura 12.13 Algunos métodos para proteger los objetos metálicos de la corrosión.

Los objetos galvanizados son de acero recubierto con zinc para protegerlos de la corrosión.

El acero se croma tanto por apariencia como para protección contra la corrosión.

La corrosión es una reacción electroquímica indeseable que causa graves problemas económicos.

Al mismo tiempo, los iones Fe^{2+} migran a través de la humedad sobre la superficie. La reacción global se obtiene por balanceo de la transferencia de electrones y sumando las dos semirreacciones.

$$
\begin{array}{rcll}
2(Fe & \longrightarrow & Fe^{2+} + 2e^-) & \text{(oxidación, ánodo)} \\
O_2 + 2H_2O + 4e^- & \longrightarrow & 4OH^- & \text{(reducción, cátodo)} \\
\hline
2Fe + O\ \ + 2H_2O & \longrightarrow & 2Fe^{2+} + 4OH^- & \text{(reacción neta)}
\end{array}
$$

Los iones Fe^{2+} pueden migrar desde el ánodo, pasando por la solución, hasta la región catódica, donde se combinan con iones OH^- para formar hidróxido de hierro(II). El O_2 sigue oxidando al hierro al estado de oxidación +3. El material que se conoce con el nombre de herrumbre es una forma hidratada compleja de óxido e hidróxido de hierro(III) con composición variable de agua; su fórmula puede representarse como $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$. La reacción global de corrosión del hierro es

$$2Fe(s) + \tfrac{3}{2}O_2(ac) + xH_2O(\ell) \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O(s)$$

► Note que el agua es necesaria para que el O_2 oxide el hierro. Por consiguiente, el O_2 seco no oxida el hierro de la herrumbre así como tampoco el agua tiene la capacidad de oxidarlo en ausencia de O_2.

21.18 Protección contra la corrosión

Existen varios métodos para proteger metales contra la corrosión y los de uso más común son

1. Platinado del metal con una capa delgada de un metal que se oxide con menos facilidad
2. Conectar al metal en forma directa a un **ánodo de sacrificio**, una pieza de otro metal más activo y, por lo tanto, que se oxide preferentemente
3. Hacer que se forme de manera natural una película protectora, como un óxido metálico, sobre la superficie del metal
4. Galvanizar, o cubrir el acero con zinc, un metal más activo
5. Aplicar un recubrimiento protector, como pintura

La capa delgada de estaño, o el estañado de latas de acero, se oxida con más dificultad que el hierro y protege de la corrosión al acero que está debajo. Éste se deposita ya sea por inmersión de la lata en estaño fundido o por electrodeposición. El cobre también es menos activo que el hierro (consulte la tabla 21.2). Suele depositarse por electrodeposición para proteger metales que no se vayan a utilizar para almacenar alimentos. Cuando la capa de estaño o cobre se rasga, el hierro que está abajo se corroe aún con más rapidez que si estuviera recubierto, debido a la celda electroquímica adversa que se genera.

► Compare los potenciales de reducción de las semirreacciones para ver qué metal se oxida con más facilidad. Cuanto más positivo es el potencial de reducción de un metal, tanto más estable es la forma metálica del elemento y más difícil de oxidar.

	$E^0_{\text{reducción}}$
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.37 V
$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn$	−0.763 V
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.44 V
$Sn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Sn$	−0.14 V
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.337 V

En la figura 21.13a, se muestra un tubo de hierro conectado a una barra de magnesio, un metal más activo, para proteger al hierro de la oxidación. El magnesio se oxida de manera preferente, y recibe el nombre de "ánodo de sacrificio". Los puentes y cascos de barcos se protegen contra la corrosión mediante métodos semejantes; también es común el uso de metales menos costosos, como el zinc, en ánodos de sacrificio. En la galvanización (protección de hierro con zinc) se combinan estos dos enfoques. Aun si el recubrimiento de zinc se rompiera y el hierro quedara expuesto, el hierro no llega a oxidarse debido a que está en contacto con el zinc que se oxida con más facilidad (véase la figura 21.13c).

El aluminio, un metal muy activo, reacciona rápidamente con el O_2 del aire con el que forma una capa superficial de óxido de aluminio, Al_2O_3, tan delgada que es transparente. Esta sustancia dura muy firme es inerte al oxígeno, agua y casi todos los demás agentes corrosivos del ambiente. De este modo, los objetos hechos de aluminio forman su propia capa protectora y no hay que tratarlos más para inhibir la corrosión.

► La lluvia ácida pone en peligro al aluminio estructural por disolución de esta capa protectora de Al_2O_3.

Efecto de la concentración (o presión parcial) sobre los potenciales de electrodos

NALICE

Recuerde que nos referimos a las condiciones *termodinámicas* en estado estándar y no a la temperatura y presión estándar como en los cálculos de la ley de gases.

21.19 Ecuación de Nernst

Los potenciales estándar de electrodo, representados por E^0, corresponden a condiciones de estados estándar; estas condiciones de estado estándar son de uno molar para iones en solución,

de una atmosfera de presión para gases y para todos los sólidos y líquidos en su estado estándar a 25 °C. Conforme las celdas estándar que se acaban de describir están en operación y la concentración o presión de los reactivos cambia, va disminuyendo el voltaje de celda que se observa. En forma semejante, las celdas que se construyen con concentraciones de solución diferentes de uno molar, o presiones de gas diferentes de una atmosfera, provocan que los potenciales correspondientes muestren desviaciones de los valores de los potenciales estándar de electrodo.

La **ecuación de Nernst** se utiliza para calcular potenciales de electrodo y potenciales de celda cuya concentración y presión parcial difieren de las de estado estándar.

▶ En esta ecuación, el signo menos de la expresión siguiente representa qué tanto las condiciones *diferentes de las estándar* causan la desviación del potencial de electrodo de su valor estándar, E^0. En general, la ecuación de Nernst se presenta en términos de logaritmos base 10, y así se hará en este libro.

$$E = E^0 - \frac{2.303\,RT}{nF}\log Q$$

donde

E = potencial en condiciones *diferentes de las estándar*
E^0 = potencial *estándar*
R = constante de los gases, 8.314 J/mol · K
T = temperatura absoluta en K
n = moles de electrones que se transfieren en la reacción o semirreacción
F = faraday, 96 485 C/mol e^- × 1 J/(V · C) = 96 485 J/V · mol e^-
Q = cociente de reacción

El cociente de reacción, Q, se introdujo en la sección 17.4. Representa una relación entre concentraciones o presiones parciales de productos y de reactivos, cada cual se eleva a la potencia que indica el coeficiente de la ecuación balanceada. La expresión de Q que se utiliza en la ecuación de Nernst es el cociente de reacción termodinámico; puede incluir *tanto* concentraciones *como* presiones. La sustitución de estos valores en la ecuación de Nernst a 25 °C proporciona

▶ A 25 °C, el valor de $\frac{2.303\,RT}{F}$ es de 0.0592; a cualquier otra temperatura, este término tiene que calcularse de nuevo. ¿Puede demostrar que las unidades de este término son V · mol?

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log Q \qquad (\textit{Nota}\text{: en términos de log base 10})$$

En general, las semirreacciones de los potenciales estándar de reducción se escriben como

$$x\text{Ox} + ne^- \longrightarrow y\,\text{Red}$$

"Ox" se refiere a la especie oxidada y "Red" a la especie reducida; x y y son sus coeficientes, respectivamente, en la ecuación balanceada. La ecuación de Nernst de toda semicelda *catódica* (semirreacción de *reducción*) es

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log\frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x} \qquad (\text{semirreacción de reducción})$$

Para la semirreacción conocida que comprende zinc metálico y iones zinc,

$$Zn^{2+} + 2e^- \longrightarrow Zn \qquad E^0 = -0.763\text{ V}$$

la ecuación de Nernst correspondiente es

▶ El Zn metálico es un sólido puro, de modo que su concentración no aparece en Q.

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]} \qquad (\text{de reducción})$$

Sustituyendo el valor de E^0 en la ecuación se obtiene

$$= -0.763\text{ V} - \frac{0.0592}{2}\log\frac{1}{[Zn^{2+}]}$$

Ejemplo 21.5 Ecuación de Nernst

Calcule el potencial, *E*, del electrodo Fe^{3+}/Fe^{2+} cuando la concentración de Fe^{2+} es exactamente cinco veces mayor que la de Fe^{3+}.

Estrategia

La ecuación de Nernst permite calcular potenciales para concentraciones distintas de uno molar. La tabulación de los potenciales estándar de reducción da el valor de E^0 de la semirreacción de reducción. Se emplean la semirreacción balanceada y la relación de concentración que se tiene para calcular el valor de *Q*. Por último, se hace la sustitución en la ecuación de Nernst con *n* igual a las moles que comprende la semirreacción.

Respuesta

La semirreacción de reducción es

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\text{ V}$$

Se dijo que la concentración de Fe^{2+} es cinco veces la de Fe^{3+}, o $[Fe^{2+}] = 5[Fe^{3+}]$. Se calcula el valor de *Q*,

$$Q = \frac{[\text{Red}]^y}{[\text{Ox}]^x} = \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = \frac{5[Fe^{3+}]}{[Fe^{3+}]} = 5$$

La semirreacción balanceada indica un mol de electrones, o $n = 1$. Introduciendo los valores en la ecuación de Nernst,

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log Q = +0.771 - \frac{0.0592}{1}\log 5 = (+0.771 - 0.041)\text{ V}$$

$$= +0.730\text{ V}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 82.

▶ El potencial de este electrodo es menor que E^0 del electrodo estándar Fe^{3+}/Fe^{2+}, en el cual ambas concentraciones son 1 *M*. Esto tiene sentido en términos cualitativos según el principio de LeChatelier. Cuanto más productos estén presentes respecto de los reactivos, menor será la fuerza impulsora (menor potencial) para formar más productos.

La ecuación de Nernst puede aplicarse a ecuaciones balanceadas de reacciones rédox. Un enfoque es corregir el potencial de reducción de cada semirreacción para tomar en cuenta las concentraciones o presiones parciales diferentes de las estándar.

Ejemplo 21.6 Ecuación de Nernst

Se construye una celda a 25 °C de la manera siguiente. Una semicelda se compone del par Fe^{3+}/Fe^{2+} en la cual $[Fe^{3+}] = 1.00\ M$ y $[Fe^{2+}] = 0.100\ M$; la otra contiene el par MnO_4^-/Mn^{2+} en solución ácida en la cual $[MnO_4^-] = 1.00 \times 10^{-2}\ M$, $[Mn^{2+}] = 1.00 \times 10^{-4}\ M$ y $[H^+] = 1.00 \times 10^{-3}\ M$. *a*) Calcule el potencial de electrodo de cada semicelda con estas concentraciones y *b*) determine el potencial global de celda.

Estrategia

a) Se usa la ecuación de Nernst para obtener el potencial de reducción de cada semicelda con las concentraciones especificadas. *b*) Como en la sección 21.15, se escribe la semirreacción que tenga el potencial más positivo (*luego* de la corrección) junto con su potencial. Se invierte la otra semirreacción y se cambia el signo de su valor de *E*. Se balancea la transferencia de electrones y en seguida se suman las semirreacciones y sus potenciales para obtener el potencial global de celda.

Respuesta

a) Para la semicelda MnO_4^-/Mn^{2+} *como una reducción*,

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O \qquad E^0 = +1.507\ V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log\frac{[Mn^{2+}]}{[MnO_4^-][H^+]^8}$$

$$= +1.507\ V - \frac{0.0592}{5}\log\frac{1.00\times 10^{-4}}{(1.00\times 10^{-2})(1.00\times 10^{-3})^8}$$

$$= +1.507\ V - \frac{0.0592}{5}\log(1.00\times 10^{22}) = +1.507\ V - \frac{0.0592}{5}(22.0)$$

$$= +1.246\ V$$

b) Para la semicelda Fe^{3+}/Fe^{2+} *como una reducción*,

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \qquad E^0 = +0.771\ V$$

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log\frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{3+}]} = +0.771\ V - \frac{0.0592}{1}\log\frac{0.100}{1.00}$$

$$= +0.771\ V - \frac{0.0592}{1}\log(0.100) = +0.771\ V - \frac{0.0592}{1}(-1.00)$$

$$= +0.830\ V$$

El potencial corregido de la semicelda MnO_4^-/Mn^{2+} es mayor que el de la semicelda Fe^{3+}/Fe^{2+}; por lo tanto, se invierte esta última, se balancea la transferencia de electrones y se suman.

	***E* (corregido)**
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	+1.246 V
$5(Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-)$	−0.830 V
$MnO_4^- + 8H^+ + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+}\ 4H_2O + 5Fe^{3+}$	$E_{celda} = 0.416\ V$

La celda del ejemplo 21.6 puede representarse en notación abreviada como

$$Pt\,|\,Fe^{2+}(0.100\ M), Fe^{3+}(1.00\ M)\,\|\,H^+(1.00\times 10^{-3}\ M), MnO_4^-(1.00\times 10^{-2}\ M), Mn^{2+}(1.00\times 10^{-4}\ M)\,|\,Pt$$

La reacción tal como está escrita favorece la formación de productos (espontánea) en las condiciones especificadas, con un potencial de +0.416 V *cuando inicia su operación*. Conforme la celda se va descargando por el flujo de corriente, la concentración de los productos $[Mn^{2+}]$ y $[Fe^{3+}]$ va aumentando. Al mismo tiempo, la concentración de los reactivos $[MnO_4^-]$, $[H^+]$ y $[Fe^{2+}]$ va disminuyendo. Esto hace que aumente la magnitud de log Q_{celda}, por lo que el factor de corrección se vuelve más negativo; en consecuencia, E_{celda} global *disminuye* (la reacción viene a ser menos favorable). Con el tiempo, el potencial de celda se acerca a cero (equilibrio) y la celda "se agota". La celda se agota (descarga) por completo ($E_{celda} = 0$) cuando la magnitud del término $\frac{0.0592}{n}$ log Q_{celda} es igual a E^0_{celda}.

El potencial de celda de una celda no estándar también se puede obtener primero calculando E^0_{celda}, o la reacción de la celda estándar global, y luego usando la ecuación de Nernst para corregir las concentraciones no estándar. En el siguiente ejemplo se ilustra este enfoque.

Ejemplo 21.7 Ecuación de Nernst

Se construye una celda a 25 °C de la siguiente manera. Una semicelda se compone de un electrodo cloro/cloruro, Cl_2/Cl^-, con la presión parcial del Cl_2 = 0.100 atm y $[Cl^-] = 0.100\ M$. La otra semicelda contiene el par MnO_4^-/Mn^{2+} en solución ácida en la cual $[MnO_4^-] = 0.100\ M$, $[Mn^{2+}] = 0.100\ M$ y $[H^+] = 0.100\ M$. Aplique la ecuación de Nernst a la reacción global de celda para determinar el potencial de celda de esta celda.

Estrategia

Primero se determina la reacción global de celda y su potencial *estándar* de celda, E^0_{celda}, como en los ejemplos 21.3 y 21.4. En seguida se aplica la ecuación de Nernst a la celda global.

Respuesta

La semirreacción MnO_4^-/Mn^{2+} tiene el potencial de reducción más positivo, de modo que se escribe primero. Entonces se escribe la semirreacción Cl_2/Cl^- como una oxidación, se balancea la transferencia de electrones y luego se suman las dos semirreacciones y sus potenciales para obtener la reacción global de celda y su E^0_{celda}.

	E^0
$2(MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O)$	$+1.507$ V
$5(2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^-)$	-1.360 V
$2MnO_4^- + 16H^+ + 10Cl^- \longrightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5Cl_2$	$E^0_{celda} = +0.147$ V

► Se invita al lector a escribir la notación abreviada de esta celda.

En la reacción global, $n = 10$. Por lo tanto, la ecuación de Nernst se aplica a esta reacción global sustituyendo los valores de la concentración y presión parcial apropiadas. Como el Cl_2 es un componente gaseoso, su término en la ecuación de Nernst comprende su presión parcial, P_{Cl_2}, en atm.

$$E_{celda} = E^0_{celda} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[Mn^{2+}]^2 (P_{Cl_2})^5}{[MnO_4^-]^2[H^+]^{16}[Cl^-]^{10}}$$

$$= 0.147 \text{ V} - \frac{0.0592}{10} \log \frac{(0.100)^2(0.100)^5}{(0.100)^2(0.100)^{16}(0.100)^{10}}$$

$$= 0.147 \text{ V} - \frac{0.0592}{10} \log(1.00 \times 10^{21})$$

$$= 0.147 \text{ V} - \frac{0.0592}{10}(21.00) = 0.023 \text{ V}$$

► Cuando en la ecuación de Nernst se evalúa *Q*, recuerde que *a*) la concentración de las especies disueltas se expresa en molaridad y *b*) la presión parcial de los gases se expresa en atmosferas; las unidades se omiten.

Ahora debe resolver los ejercicios 84 y 90.

El método que se ilustró en el ejemplo 21.7, en el que se usó la ecuación de Nernst para la reacción *global* de la celda, en general comprende menos cálculos que la corrección de las semirreacciones por separado, como ocurrió en el ejemplo 21.6. Los resultados se interpretan como sigue: en los ejemplos 21.6 y 21.7, los potenciales de celda positivos indican que estas reacciones de celda son espontáneas *en la dirección como están escritas* y con las concentraciones dadas. Si el potencial de celda resultante fuera negativo, la reacción *inversa* sería la favorable con esas concentraciones. Entonces se invierte la ecuación de la reacción global de celda y se cambia el signo de su potencial para describir la operación espontánea de la celda.

► Ahora resuelva el ejemplo 21.6 aplicando la ecuación de Nernst a la reacción *global* de la celda para determinar el potencial de celda.

Sugerencia para resolver problemas Debe ponerse atención al valor de *n*

¿Cómo saber qué valor de *n* utilizar? Recuerde que *n* debe ser el número de moles de electrones que se transfieren en la ecuación *balanceada* a cuyo proceso se está aplicando la ecuación de Nernst.

1. En una *semirreacción*, *n* representa las moles de electrones que intervienen en esa semirreacción. En el ejemplo 21.6, la ecuación de Nernst se aplicó a cada semirreacción por separado, así que se usó $n = 5$ en la semirreacción

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

y se usó $n = 1$ en la semirreacción

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+}$$

2. En una *reacción global*, *n* representa las moles totales de electrones que se transfieren. En el ejemplo 21.7, la ecuación de Nernst se aplicó a una reacción *global* en la cual se transfirieron 10 moles de electrones de 10 moles de Cl^- a 2 moles de MnO_4^- y por eso se usó el valor $n = 10$.

21.20 Uso de celdas electroquímicas para determinar concentraciones

En la sección 21.19, se utilizaron concentraciones conocidas para predecir el voltaje de celda; este razonamiento puede invertirse y aplicar las mismas ideas para *medir* el voltaje de una celda y, a continuación, usar la ecuación de Nernst para despejar cualquier concentración *desconocida*. En el siguiente ejemplo se ilustra esta aplicación.

▶ Esta celda es semejante a la celda zinc-hidrógeno que se estudió en la sección 21.12, salvo que la concentración de iones hidrógeno no es (necesariamente) 1.00 *M*.

Ejemplo 21.8 Ecuación de Nernst

Se construye una celda electroquímica a 25 °C de la siguiente manera. Una semicelda es una celda estándar de Zn^{2+}/Zn, esto es, una cinta de zinc sumergida en una solución de Zn^{2+} 1.00 *M*; la otra es un electrodo de hidrógeno *no estándar* en el cual un electrodo de platino está sumergido en una solución de iones hidrógeno de concentración *desconocida* a la cual se burbujea hidrógeno a una presión de 1.000 atm. El voltaje de celda que se lee es de 0.522 V. *a*) Calcule el valor del cociente de reacción *Q*. *b*) Calcule la $[H^+]$ de la segunda semicelda. *c*) Determine el pH de la solución en la segunda semicelda.

Estrategia

En la sección 21.12 se vio que en la celda zinc-hidrógeno, la oxidación ocurría en el electrodo de zinc, y la reducción, en el electrodo de hidrógeno, con un potencial *estándar* de celda de 0.763 V.

$$\text{global:} \quad Zn + 2H^+ \longrightarrow Zn^{2+} + H_2 \qquad E^0_{\text{celda}} = 0.763\text{ V}$$

a) De la ecuación de Nernst se despeja el cociente de reacción *Q*, se utiliza el voltaje de celda medido y $n = 2$. *b*) En la expresión de *Q*, se sustituyen las concentraciones y las presiones parciales. A continuación se despeja la única incógnita, $[H^+]$. *c*) A partir de la $[H^+]$ que se determinó en el inciso *b*), puede calcularse el pH.

Respuesta

a)
$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

Sustituyendo y despejando *Q*,

$$0.522\text{ V} = 0.763\text{ V} - \frac{0.0592}{2}\log Q$$

$$\frac{0.0592\text{ V}}{2}\log Q = (0.763 - 0.522)\text{ V} = 0.241\text{ V}$$

$$\log Q = \frac{(2)(0.241\text{ V})}{0.0592\text{ V}} = 8.14$$

$$Q = 10^{8.14} = \boxed{1.4 \times 10^8}$$

b) A partir de la ecuación global balanceada se escribe la expresión de *Q* y se despeja $[H^+]$.

$$Q = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{[H^+]^2}$$

$$[H^+]^2 = \frac{[Zn^{2+}]P_{H_2}}{Q} = \frac{(1.00)(1.00)}{1.4 \times 10^8} = 7.1 \times 10^{-9}$$

$$[H^+] = \boxed{8.4 \times 10^{-5}\ M}$$

c)
$$\text{pH} = -\log[H^+] = -\log(8.4 \times 10^{-5}) = \boxed{4.08}$$

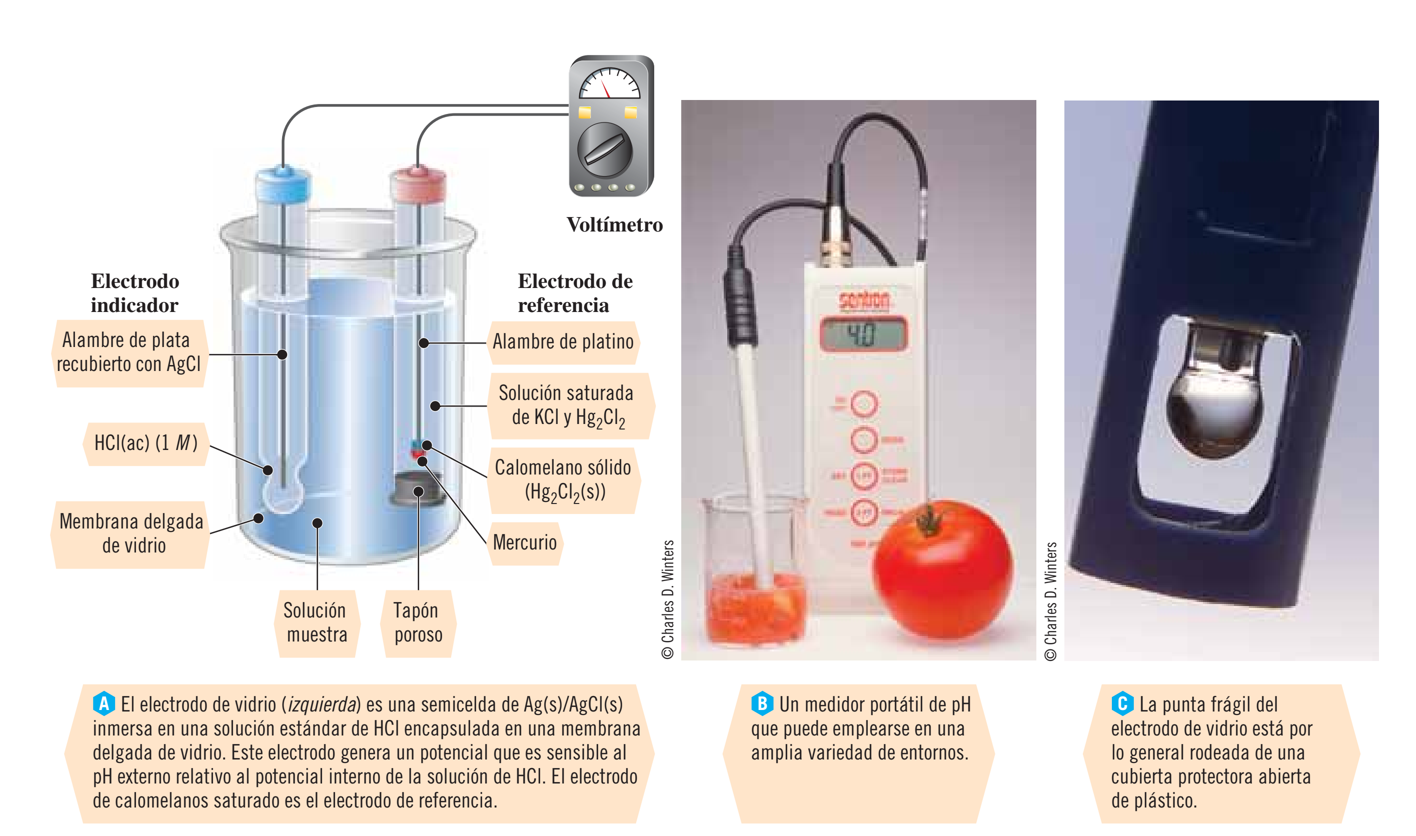
Ahora debe resolver los ejercicios 85 y 86.

© Cortesía de Lazar Research Laboratories, Inc.

Se han elaborado microelectrodos para medir la concentración en volúmenes de solución muy pequeños.

Un **medidor de pH** no es más que una celda voltaica, como la del ejemplo 21.8, que puede usarse para medir la concentración de $[H^+]$ y, por lo tanto, el pH de una solución desconocida. Resulta inconveniente burbujear hidrógeno gaseoso a presión controlada a través de un electrodo de hidrógeno, de modo que el uso de este electrodo no es práctico en cualquier ocasión. En un medidor de pH comercial típico (véase la figura 21.14) se incorpora un par de electrodos en miniatura que se pueden llevar a todos lados y son menos frágiles. Uno de esos electrodos es un **electrodo de vidrio**, que comúnmente se compone de un alambre de plata recubierto con AgCl en contacto con una solución de HCl de concentración conocida (en general 1.00 *M*) y ambos metidos en un tubo de vidrio de paredes delgadas (figura 21.14a). Como segunda semicelda suele utilizarse un **electrodo saturado de calomelanos** (electrodo de referencia), el cual se compone de un alambre de platino en contacto con una pasta de mercurio líquido y cloruro de mercurio(I) sólido, $Hg_2Cl_2(s)$, todos sumergidos en una solución saturada de cloruro de potasio, KCl. Cuando el electrodo de vidrio se coloca en una solución, se desarrolla un potencial a través de la membrana delgada de vidrio; este potencial depende de la $[H^+]$ y, por lo tanto, del pH. En consecuencia, mediante el voltaje global de esta celda se mide el pH de la solución que está en contacto con el electrodo de vidrio. Cada cambio de una unidad de pH provoca un cambio de voltaje de 0.0592 volt. El medidor de pH está diseñado para medir voltajes muy pequeños, y su carátula se calibra para dar una lectura directa del pH de la solución. Los medidores de este tipo de diseño se utilizan en forma rutinaria en medicina, química, biología, agricultura, análisis ambiental y en muchas otras áreas. Los electrodos de vidrio pueden fabricarse en tamaños lo suficientemente pequeños como para implantarse en vasos sanguíneos o aun en células vivas individuales.

Los procedimientos electroquímicos que hacen uso de los principios que se ilustran aquí proporcionan un método conveniente para efectuar muchas mediciones de concentración.



A El electrodo de vidrio (*izquierda*) es una semicelda de Ag(s)/AgCl(s) inmersa en una solución estándar de HCl encapsulada en una membrana delgada de vidrio. Este electrodo genera un potencial que es sensible al pH externo relativo al potencial interno de la solución de HCl. El electrodo de calomelanos saturado es el electrodo de referencia.

B Un medidor portátil de pH que puede emplearse en una amplia variedad de entornos.

C La punta frágil del electrodo de vidrio está por lo general rodeada de una cubierta protectora abierta de plástico.

Figura 21.14 Funcionamiento de un medidor comercial de pH.

ALGO MÁS

Celdas de concentración

Como ya se vio, concentraciones distintas de iones de una semicelda dan como resultado potenciales de celda diferentes. Esta idea se puede utilizar para construir una **celda de concentración**, en la cual ambas medias celdas se componen de las mismas especies, pero con diferentes concentraciones de iones. Suponga que dicha celda se elabora con la semicelda Cu^{2+}/Cu que se presentó en la sección 21.9. Se colocan electrodos de cobre en las dos soluciones acuosas: uno de ellos es de $CuSO_4$ 0.10 *M* y el otro de $CuSO_4$ 1.00 *M*. Para completar la celda, los dos electrodos se conectan con un alambre y las dos soluciones se unen con un puente salino, como de costumbre (figura 21.15). Ahora, la reacción relevante en cualquier celda es

$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu \qquad E^0 = +0.337\ \text{V}$$

En consecuencia, los iones Cu^{2+} de la semicelda más concentrada pueden considerarse como el reactivo, y los de la semicelda más diluida, el producto.

$$Cu^{2+}(1.00\ M) \longrightarrow Cu^{2+}(0.10\ M)$$

El potencial global de celda puede calcularse aplicando la ecuación de Nernst a la reacción global de celda. Primero debe buscarse E^0, el potencial estándar de celda *a las concentraciones estándar*; como ambas medias celdas están constituidas por el mismo electrodo y el mismo tipo de iones, este E^0_{celda} siempre es cero. Así,

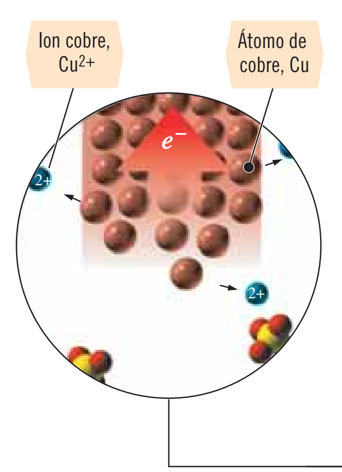
$$E_{\text{celda}} = E^0_{\text{celda}} - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[\text{solución diluida}]}{[\text{solución concentrada}]}$$

$$= 0 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{0.10}{1.00} = +0.030\ \text{V}$$

▶ El potencial global de celda es positivo; la reacción es espontánea tal como está escrita.

Conforme la reacción se efectúa, la $[Cu^{2+}]$ disminuye en la semicelda más concentrada y aumenta en la semicelda más diluida hasta que las dos concentraciones se igualan. En este punto, $E_{\text{celda}} = 0$ y se ha llegado al equilibrio. Esta $[Cu^{2+}]$ de equilibrio es la misma concentración que se hubiera formado si sólo se hubieran mezclado en forma directa las dos soluciones para obtener una solución de concentración intermedia.

En toda celda de concentración, la reacción espontánea siempre tiene lugar en la dirección en la que se igualan las concentraciones.



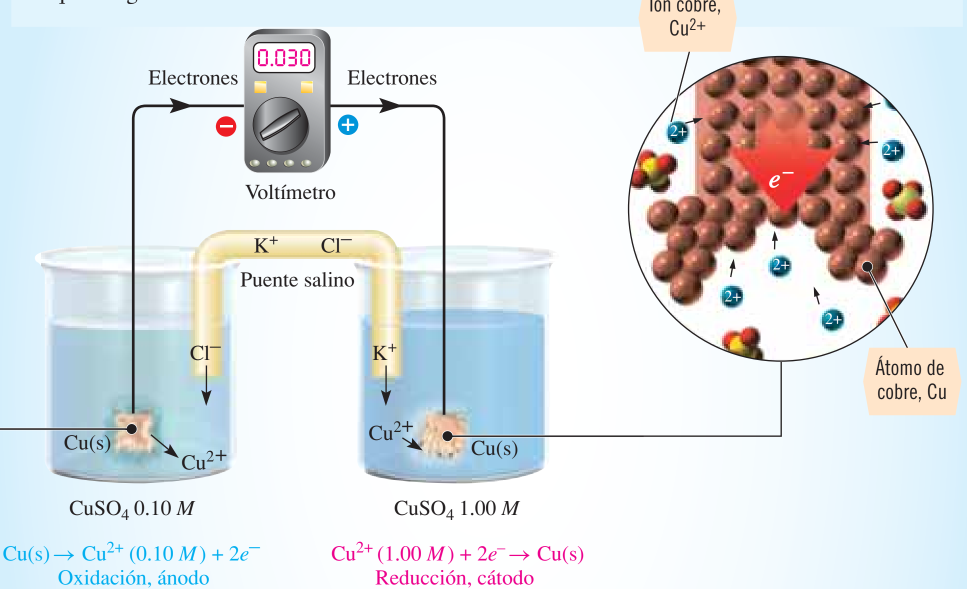


Figura 21.15 Celda de concentración $Cu|Cu^{2+}(0.10\ M)||Cu^{2+}(1.00\ M)|Cu$. En la reacción global, la concentración de $[Cu^{2+}]$ disminuye en la solución más concentrada y aumenta en la solución más diluida.

21.21 Relación de E^0_{celda} con ΔG^0 y K_{eq}

En la sección 17.12 se estudió la relación entre el cambio estándar de energía libre de Gibbs, ΔG^0, y la constante de equilibrio termodinámica, K_{eq}.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{eq}$$

También existe una relación sencilla entre el potencial estándar de celda, E^0_{celda}, de una reacción rédox (reactivos y productos en estados estándar).

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{celda}$$

ΔG^0 puede considerarse como el *negativo del trabajo eléctrico máximo* que puede obtenerse de una reacción rédox. En esta ecuación, n son las moles de electrones que se transfieren en el proceso global (mol e^-/mol de rxn) y F es el faraday, 96 485 J/V · mol e^-.

Si se combinan estas dos relaciones de ΔG^0, se obtiene la relación entre los valores de E^0_{celda} y las constantes de equilibrio.

$$\underbrace{-nFE^0_{celda}}_{\Delta G^0} = \underbrace{-RT \ln K_{eq}}_{\Delta G^0}$$

Luego de multiplicar por −1 y reordenar,

$$nFE^0_{celda} = RT \ln K_{eq} \quad \text{o} \quad E^0_{celda} = \frac{RT \ln K_{eq}}{nF} \quad \text{o} \quad \ln K_{eq} = \frac{nFE^0_{celda}}{RT}$$

Si se conoce alguna de las tres magnitudes, ΔG^0, K_{eq} y E^0_{celda}, las otras dos pueden calcularse mediante estas ecuaciones. Como se describió en el capítulo 17, de ordinario resulta más sencillo determinar K_{eq} de una reacción rédox a partir de mediciones electroquímicas que midiendo de manera directa las concentraciones al equilibrio. Para todas las reacciones rédox *en condiciones estándar*, resulta conveniente tener en cuenta lo siguiente.

Reacción directa	ΔG^0	K_{eq}	E^0_{celda}	
formación de productos (espontánea)	−	>1	+	(todas las sustancias en *condiciones estándar*)
en equilibrio	0	1	0	
formación de reactivos (no espontánea)	+	<1	−	

Ejemplo 21.9 Cálculo de ΔG^0 a partir de potenciales de celda

Calcule el cambio estándar de energía libre de Gibbs, ΔG^0, en J/mol a 25 °C de la reacción siguiente a partir de potenciales de electrodo estándar.

$$3Sn^{4+} + 2Cr \longrightarrow 3Sn^{2+} + 2Cr^{3+}$$

Estrategia

Se evalúa el potencial de celda estándar como se ha hecho antes. Entonces se aplica la relación $\Delta G^0 = -nFE^0_{celda}$.

Respuesta

El potencial de reducción estándar del par Sn^{4+}/Sn^{2+} es +0.15 volt; el del par Cr^{3+}/Cr es −0.74 volt. La ecuación de la reacción indica que el Cr se oxida a Cr^{3+}, así que se invierte el signo del valor de E^0 del par Cr^{3+}/Cr. La reacción global, la suma de las dos semirreacciones, tiene un potencial de celda igual a la suma de los dos potenciales de las semirreacciones.

	E^0
$3(Sn^{4+} + 2\,e^- \longrightarrow Sn^{2+})$	+0.15 V
$2(Cr \longrightarrow Cr^{3+} + 3e^-)$	−(−0.74 V)
$3Sn^{4+} + 2Cr \longrightarrow 3Sn^{2+} + 2Cr^{3+}$	E^0_{celda} = +0.89 V

► Recuerde del capítulo 15, que ΔG^0 puede expresarse en joule por *mol de reacción*. Aquí se están pidiendo los joules de cambio de energía libre que corresponden a la reacción de 2 moles de cromo con 3 moles de estaño(IV) para dar 3 moles de iones estaño(II) y 2 moles de iones cromo(III).

El valor muy negativo de ΔG^0 indica que la reacción favorece la formación de productos, lo que concuerda con el valor positivo de E^0_{celda}. Esto no dice nada acerca de la rapidez con la que ocurre la reacción.

El valor positivo de E^0_{celda} indica que la reacción directa es espontánea.

$$\Delta G^0 = -nFE^0_{celda} = -\left(\frac{6 \text{ mol } e^-}{\text{mol de rxn}}\right)\left(\frac{9.65 \times 10^4 \text{ J}}{\text{V} \cdot \text{mol de } e^-}\right)(+0.89 \text{ V})$$

$$= -5.2 \times 10^5 \text{ J/mol de rxn} \quad \text{o} \quad -5.2 \times 10^2 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 101.

Ejemplo 21.10 Cálculo de K_{eq} a partir de potenciales de celda

Utilice el potencial estándar de celda para calcular el valor de la constante de equilibrio, K_{eq}, a 25 °C, de la reacción siguiente.

$$2Cu + PtCl_6{}^{2-} \longrightarrow 2Cu^+ + PtCl_4{}^{2-} + 2Cl^-$$

Estrategia

Se calcula E^0_{celda} de la reacción tal como está escrita. Luego se usa este valor para calcular K_{eq}.

Respuesta

Primero encontramos las semirreacciones apropiadas. El Cu se oxida a Cu^+, de modo que se escribe el par Cu^+/Cu como una oxidación y se invierte el signo de su valor de E^0 tabulado. Balanceamos la transferencia de electrones y después sumamos las semirreacciones. El valor de E^0_{celda} resultante puede utilizarse para calcular la constante de equilibrio, K_{eq}, para la reacción como está escrita.

Como se establece en el enunciado del problema, la ecuación debe mantenerse como está escrita. Por lo tanto, el valor de E^0_{celda} que puede obtenerse puede ser negativo o positivo. Un valor negativo de E^0_{celda} llevaría a $K_{eq} < 1$.

$$\begin{array}{lr} 2(Cu \longrightarrow Cu^+ + e^-) & -(+0.521 \text{ V}) \\ PtCl_6{}^{2-} + 2e^- \longrightarrow PtCl_4{}^{2-} + 2Cl^- & +0.68 \text{ V} \\ \hline 2Cu + PtCl_6{}^{2-} \longrightarrow 2Cu^+ + PtCl_4{}^{2-} + 2Cl^- & E^0_{celda} = +0.16 \text{ V} \end{array}$$

Ahora se calcula K_{eq}.

$$\ln K_{eq} = \frac{nFE^0_{celda}}{RT} = \frac{(2)(9.65 \times 10^4 \text{ J/V} \cdot \text{mol})(+0.16 \text{ V})}{(8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K})(298 \text{ K})} = 12.5$$

$$K_{eq} = e^{12.5} = 2.7 \times 10^5$$

En el equilibrio, $K_{eq} = \dfrac{[Cu^+]^2[PtCl_4{}^{2-}][Cl^-]^2}{[PtCl_6{}^{2-}]} = 2.7 \times 10^5$.

La reacción directa es espontánea (favorece la formación de productos) y el equilibrio está muy desplazado a la derecha.

Ahora debe resolver los ejercicios 102 y 104.

▶ Es muy común el uso de baterías como fuente portátil de energía eléctrica para muchos fines, luz con destellos, teléfonos celulares, agendas computarizadas, calculadoras, automóviles, etc. Una **batería** es una celda voltaica (o una serie de celdas voltaicas acopladas) que se han diseñado para usos prácticos.

Celdas voltaicas primarias

Conforme toda celda voltaica genera corriente (*descargas*), se consumen productos químicos. Las **celdas voltaicas primarias** no pueden "recargarse" y, una vez que se consumieron los productos químicos, ya no prosigue ninguna acción química. Los electrolitos o los electrodos (o ambos) no pueden regenerarse revirtiendo el flujo de corriente a través de la celda mediante el empleo de una fuente externa de corriente directa. Los ejemplos de celdas primarias que más se conocen son las celdas (pilas) "secas" ordinarias que se emplean como fuentes de energía en luces de destellos y otros dispositivos pequeños.

21.22 Celdas (pilas) secas

En 1866, Georges Leclanché (1839-1882) fue el primero en patentar la primera celda seca, y estas celdas siguen siendo de uso común. El contenedor de la **celda de Leclanché**, hecho de zinc, también sirve como uno de los electrodos (figura 21.16). El otro electrodo es una varilla de grafito que ocupa el centro de la celda. El recipiente de zinc está recubierto con papel poroso para separarlo de los demás materiales de la celda, el resto de ella está lleno de una mezcla húmeda (en realidad, la celda no es seca) de cloruro de amonio (NH_4Cl), óxido de manganeso(IV) (MnO_2), cloruro de zinc ($ZnCl_2$) y una carga porosa inerte. Las celdas secas se sellan para evitar pérdidas de humedad por evaporación. Conforme trabaja la celda (los electrodos deben conectarse de manera externa), el Zn metálico se oxida a Zn^{2+} y los electrones que se liberan fluyen a lo largo del contenedor hacia el circuito externo; por lo tanto, el electrodo de zinc es el ánodo (electrodo negativo).

$$Zn \longrightarrow Zn^{2+} + 2e^- \qquad \text{(oxidación, ánodo)}$$

La varilla de grafito es el cátodo, en el cual se reducen los iones amonio.

$$2NH_4^+ + 2e^- \longrightarrow 2NH_3 + H_2 \qquad \text{(reducción, cátodo)}$$

Si se suman las dos semirreacciones se obtiene la reacción global de celda

$$Zn + 2NH_4^+ \longrightarrow Zn^{2+} + 2NH_3 + H_2 \qquad E_{celda} = 1.6\text{ V}$$

Conforme se forma H_2 el MnO_2 de la celda lo oxida. Esto evita la acumulación de H_2 gaseoso en el cátodo, el cual detendría la reacción.

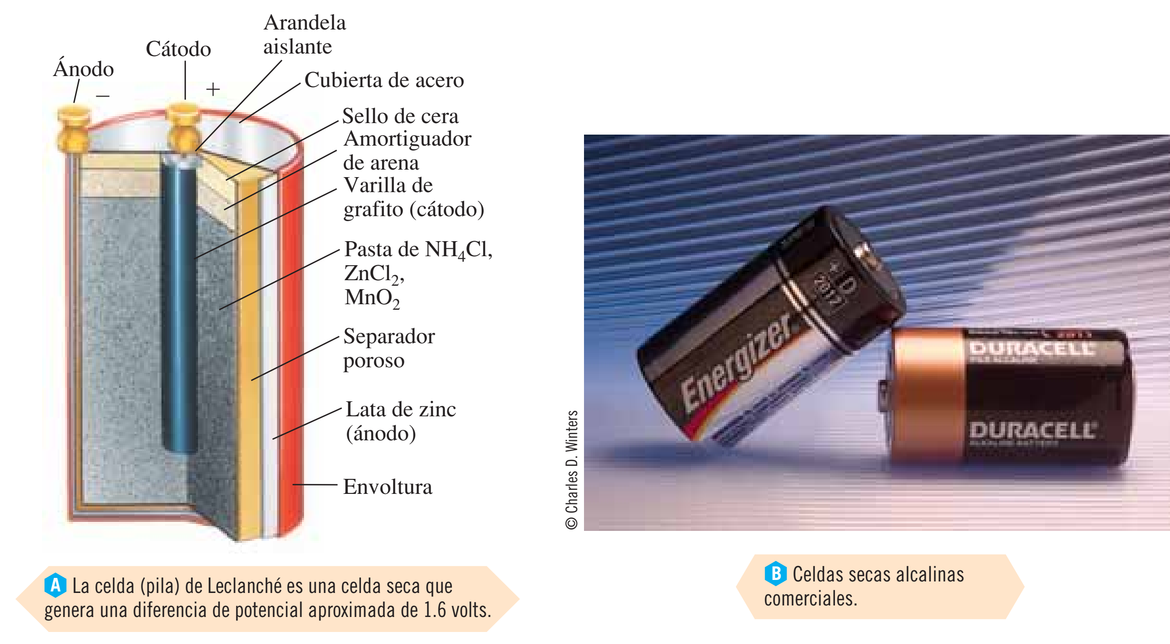
$$H_2 + 2MnO_2 \longrightarrow 2MnO(OH)$$

El amoniaco que se forma en el cátodo se combina con los iones zinc y produce un compuesto soluble que consiste en el ion complejo $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$.

$$Zn^{2+} + 4NH_3 \longrightarrow [Zn(NH_3)_4]^{2+}$$

▶ La acumulación de productos de reacción en un electrodo recibe el nombre de **polarización** del electrodo.

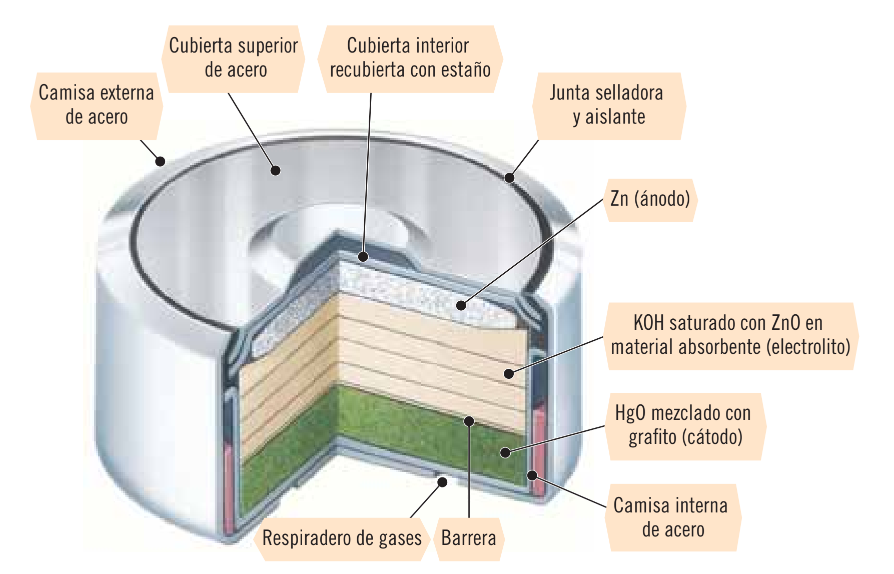
Mediante esta reacción se aminora la polarización debido a la acumulación de amoniaco, y con esto se evita que la concentración de Zn^{2+} aumente de manera sustancial, lo cual ocasionaría una disminución del potencial de celda, permitiendo su difusión hacia el ánodo. En condiciones de corriente fuerte, el NH_3 gaseoso puede acumularse en una celda seca ordinaria haciendo más lenta la emigración de iones NH_4^+ hacia el cátodo, lo cual causa una disminución temporal del voltaje y la corriente de la batería, lo que podría parecer como un agotamiento prematuro de la misma.



A La celda (pila) de Leclanché es una celda seca que genera una diferencia de potencial aproximada de 1.6 volts.

B Celdas secas alcalinas comerciales.

Figura 21.16 Las celdas secas en realidad están húmedas en su interior con una pasta de agente oxidante.



La batería de mercurio del tipo que se utiliza con frecuencia en relojes, calculadoras y audífonos es una celda primaria. Aunque se sabe que el mercurio en el agua para abastecimiento causa problemas de salud, no se han obtenido evidencias concluyentes de que las baterías domésticas de desecho contribuyan a estos problemas. Sin embargo, los fabricantes están haciendo todo lo posible por disminuir la cantidad de mercurio de las baterías. En los últimos años, ha disminuido de manera apreciable la cantidad de mercurio de las baterías alcalinas; al mismo tiempo la vida de éstas se ha incrementado en forma notoria.

Sin embargo, en reposo, el NH_3 gaseoso tiene tiempo de reaccionar con los iones Zn^{2+} para formar $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$, el cual se difunde con más facilidad hacia el cátodo. Así, una batería regular suele volver a acumular potencia luego del reposo momentáneo después de un periodo de uso intenso; no obstante, una vez que los reactivos químicos se han consumido en forma suficiente, la batería queda “muerta”.

Las **celdas alcalinas secas** se asemejan a la celda seca de Leclanché, salvo que 1) el electrolito es básico (alcalino) porque contiene KOH y 2) la superficie interna del contenedor de Zn es rugosa; esto le da un área superficial grande. Las celdas alcalinas tienen una vida más larga que las pilas secas ordinarias y soportan más el trabajo pesado. Las baterías alcalinas funcionan mejor porque no presentan el problema de formación de gases (NH_3) que tiene lugar en la pila seca ordinaria a base de NH_4Cl. El voltaje de una celda alcalina es aproximadamente de 1.5 volts.

Durante la descarga, las reacciones de la pila seca alcalina son

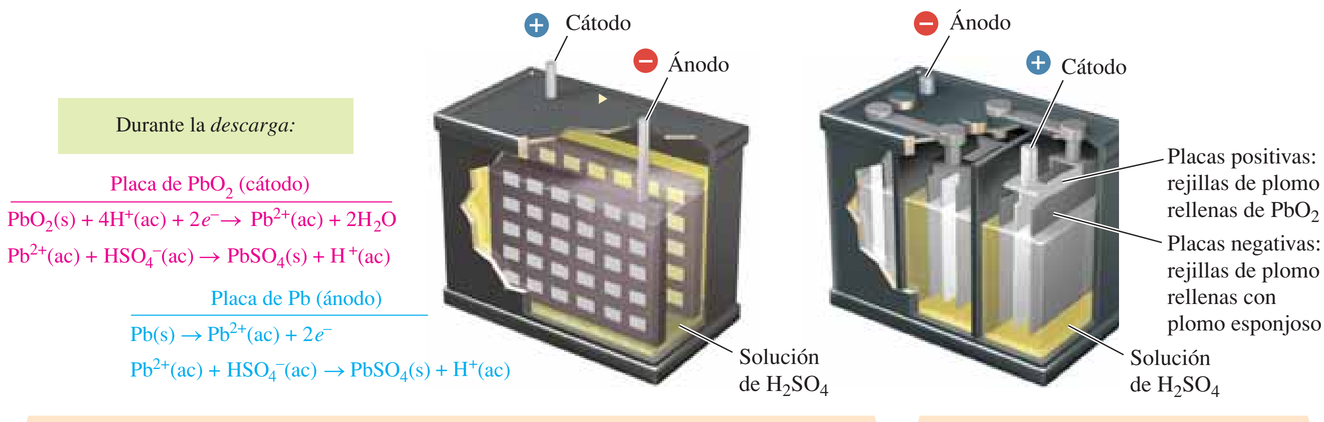
$$\begin{array}{rcll} Zn(s) + 2OH^-(ac) & \longrightarrow & Zn(OH)_2(s) + 2e^- & \text{(ánodo)} \\ 2MnO_2(s) + 2H_2O(\ell) + 2e^- & \longrightarrow & 2MnO(OH)(s) + 2OH^-(ac) & \text{(cátodo)} \\ \hline Zn(s) + 2MnO_2(s) + 2H_2O(\ell) & \longrightarrow & Zn(OH)_2(s) + 2MnO(OH)(s) & \text{(global)} \end{array}$$

Celdas voltaicas secundarias

En las **celdas voltaicas secundarias**, o *celdas reversibles*, los reactivos originales pueden regenerarse. Esto se logra haciendo pasar corriente directa a través de la celda en dirección opuesta a la del flujo de corriente de descarga. Este proceso se conoce con el nombre de *carga*, o recarga, de una celda o batería, y el ejemplo más común de celda voltaica secundaria es el acumulador de plomo, que se emplea en la mayor parte de los automóviles.

21.23 Acumulador de plomo

En la figura 21.17 se describe el acumulador de plomo. Es un conjunto de placas que contienen plomo esponjoso comprimido, las cuales se alternan con un conjunto de placas que se componen de óxido de plomo(IV), PbO_2. Los electrodos se sumergen en una solución de ácido sulfúrico de aproximadamente el 40%.



A Representación esquemática de una celda de un acumulador de plomo. Las reacciones que se muestran son las que tienen lugar durante la *descarga* de la celda. Las rejillas de plomo alternadas se empacan con plomo esponjoso y óxido de plomo(IV); las rejillas se sumergen en una solución de ácido sulfúrico, el cual sirve como electrolito. Para tener una gran superficie de reacción, cada celda está provista de varias rejillas conectadas, pero, por claridad, sólo se muestra una de cada cual. Dicha celda genera un voltaje aproximado de 2 volts.

B Seis de estas celdas se conectan en serie, aunque sólo se muestran tres de ellas de modo que sus voltajes sumados dan una batería de 12 volts. Aunque no se muestra, los cátodos están conectados en serie del mismo modo que los ánodos.

Figura 21.17 El acumulador de plomo, desarrollado en 1859, es el tipo de batería recargable más antiguo. También se denomina batería de plomo ácido. Aunque no se muestra, los cátodos están conectados en serie del mismo modo que los ánodos.

Durante la descarga de la celda, el plomo esponjoso se oxida a iones plomo(II) y las placas de plomo acumulan carga negativa.

$$Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^- \qquad \text{(oxidación)}$$

Los iones plomo(II) entonces reaccionan con los iones hidrógeno sulfato del ácido sulfúrico para formar sulfato de plomo(II) insoluble. Éste comienza a recubrir el electrodo de plomo.

$$Pb^{2+} + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+ \qquad \text{(precipitación)}$$

Así, el proceso neto en el ánodo *durante la descarga* es

$$Pb + HSO_4^- \longrightarrow PbSO_4(s) + H^+ + 2e^- \qquad \text{(ánodo durante la descarga)}$$

Los electrones viajan por el circuito externo y vuelven a entrar a la celda por el electrodo de PbO_2, el cual funciona como cátodo durante la descarga. Aquí, en presencia de iones hidrógeno, el óxido de plomo(IV) se reduce a iones plomo(II), Pb^{2+}. Estos iones también reaccionan con los iones HSO_4^- del H_2SO_4 para formar un recubrimiento insoluble de $PbSO_4$ sobre el electrodo de óxido de plomo(IV).

$$\begin{array}{rcll}
PbO_2 + 4H^+ + 2e^- & \longrightarrow & Pb^{2+} + 2H_2O & \text{(reducción)} \\
Pb^{2+} + HSO_4^- & \longrightarrow & PbSO_4(s) + H^+ & \text{(precipitación)} \\
\hline
PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- & \longrightarrow & PbSO_4(s) + 2H_2O & \text{(cátodo durante la descarga)}
\end{array}$$

La reacción neta de celda de descarga y su potencial estándar se obtienen sumando las semirreacciones catódica y anódica netas y sus potenciales tabulados. El signo del valor tabulado de E^0 de la semirreacción anódica se invierte debido a que en el ánodo tiene lugar la oxidación durante la descarga.

$$\begin{array}{rcll}
 & & & E^0 \\
Pb + HSO_4^- & \longrightarrow & PbSO_4(s) + H^+ + 2e^- & -(-0.356\text{ V}) \\
PbO_2 + 3H^+ + HSO_4^- + 2e^- & \longrightarrow & PbSO_4(s) + 2H_2O & (+1.685\text{ V}) \\
\hline
Pb + PbO_2 + \underbrace{2H^+ + 2HSO_4^-}_{2H_2SO_4} & \longrightarrow & 2PbSO_4(s) + 2H_2O & E^0_{\text{celda}} = +2.041\text{ V}
\end{array}$$

Una celda genera un potencial de casi 2 volts. Las baterías de automóvil de 12 volts tienen seis celdas conectadas en serie. El potencial declina un poco durante el uso debido a que se están consumiendo reactivos sólidos y conforme la celda se desgasta parte del H_2SO_4 se consume y baja su concentración.

▶ La disminución de la concentración del ácido sulfúrico durante la descarga proporciona un método para medir el grado de descarga, debido a que la densidad de la solución disminuye como corresponde y simplemente se mide la densidad con un hidrómetro.

▶ Un *generador* suministra corriente directa (cd); un *alternador* suministra corriente alterna (ca), de modo que se emplea un rectificador electrónico para convertir la corriente alterna en corriente directa y aplicarla a la batería.

Cuando se impone a través de los electrodos un potencial un poco mayor que el que la batería puede generar, el flujo de corriente puede invertirse. Por lo tanto, la batería puede recargarse invirtiendo todas las reacciones. Mediante el alternador o generador se aplica este potencial cuando el motor está en movimiento; las reacciones que ocurren en un acumulador de plomo se resumen como sigue.

$$\mathrm{Pb + PbO_2 + 2H^+ + 2HSO_4^-} \underset{\text{carga}}{\overset{\text{descarga}}{\rightleftharpoons}} \mathrm{2PbSO_4(s) + 2H_2O}$$

Durante los muchos ciclos de carga-descarga, parte del $PbSO_4$ cae al fondo del recipiente y, por consiguiente, la concentración de H_2SO_4 comienza a disminuir. Con el tiempo, la batería no puede recargarse en su totalidad. Esta batería puede cambiarse por otra y el plomo puede recuperarse para usarse de nuevo en la construcción de baterías nuevas; éste es uno de los ejemplos más antiguos y más exitosos de reciclaje.

© Charles D. Winters

Las baterías nicad recargables se usan para hacer funcionar muchos dispositivos eléctricos.

21.24 Celda (pila) níquel-cadmio (nicad)

La celda níquel-cadmio (nicad) se ha vuelto muy popular debido a que puede recargarse; por lo tanto, tiene una vida útil mucho más larga que las pilas secas ordinarias de Leclanché. Las baterías nicad se usan en juguetes electrónicos, cámaras de video y equipo fotográfico.

Cuando la batería está generando corriente, el cadmio es el ánodo y el cátodo es óxido de níquel(IV). La solución electrolítica es básica. Las reacciones de "descarga" que tienen lugar en la batería nicad son

$$\mathrm{Cd(s) + 2OH^-(ac) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + 2}e^- \qquad \text{(ánodo)}$$
$$\mathrm{NiO_2(s) + 2H_2O(\ell) + 2}e^- \mathrm{\longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(ac)} \qquad \text{(cátodo)}$$
$$\mathrm{Cd(s) + NiO_2(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Cd(OH)_2(s) + Ni(OH)_2(s)} \qquad \text{(global)}$$

▶ Para ver por qué una batería nicad genera un voltaje constante, escriba la ecuación de Nernst de su reacción. Calcule la *Q*.

El producto de reacción sólido de cada electrodo se adhiere a la superficie del electrodo. En consecuencia, una batería nicad puede recargarse con una fuente de electricidad externa; esto es, las reacciones de electrodo se invierten. Debido a que en la batería nicad no se forman gases durante la reacción, la unidad puede sellarse. El voltaje de una celda nicad es del orden de 1.4 volts, un poco menor que la de una pila de Leclanché. La toxicidad del cadmio y el número limitado de recargas que una batería nicad puede soportar antes de quedar inactiva son problemas que las nuevas tecnologías de baterías están tratando de resolver. Las baterías níquel-hidruro metálico (NiHM) y litio-ion son dos celdas de nueva generación que no causan tantos problemas ambientales, tienen vida útil mucho más larga y una relación potencia/peso más elevada. La Unión Europea está eliminando el uso de baterías nicad, lo cual ha aumentado el uso y ha hecho que el precio de las baterías NiHM y Li-ion baje en todo el mundo.

▶ La eficiencia de la conversión de energía en la operación de una celda de combustible está entre el 60 al 70% del máximo teórico (con base en ΔG). Esto representa casi el doble de la eficiencia que puede obtenerse al quemar hidrógeno en una máquina térmica acoplada a un generador.

21.25 Celda de combustible hidrógeno-oxígeno

Las **celdas de combustible** son celdas voltaicas en las cuales los reactivos se están suministrando en forma continua a la celda y los productos se eliminan de manera continua de la misma. En la actualidad, la celda de combustible hidrógeno-oxígeno (figura 21.18) tiene muchas aplicaciones. Se emplea en naves espaciales para complementar la energía que se obtiene de las celdas solares. El H_2 líquido se lleva a bordo como propulsor. El vapor de H_2 en ebullición que normalmente se perdería se ocupa en una celda de combustible para generar energía eléctrica.

© Cortesía de Ford Motor Company

En los vehículos híbridos que usan gas y electricidad, como el Ford Escape Hybrid, se usa la tecnología de baterías Ni-hidruro metálico. Las baterías NiHM (330 volts) se usan para suministrar energía a la transmisión de un motor impulsado por electricidad; las baterías se recargan cuando se aplican los frenos mediante el freno regenerador.

El hidrógeno (el combustible) se introduce en el compartimento anódico y el oxígeno se alimenta al compartimento catódico. La velocidad de difusión de los gases se regula meticulosamente dentro de la celda para obtener la eficiencia máxima; el oxígeno se reduce en el cátodo, el cual se compone de carbón poroso impregnado con catalizador de Pd o Pt en forma de polvo muy fino.

$$\mathrm{O_2 + 2H_2O + 4}e^- \xrightarrow{\text{catalizador}} \mathrm{4OH^-} \qquad \text{(cátodo)}$$

Los iones OH^- migran, a través del electrolito, hacia el ánodo, una solución acuosa de la base. El ánodo también es carbón poroso que contiene una pequeña cantidad de catalizador (Pt, Ag o CoO). Aquí, el H_2 se oxida a H_2O.

$$\mathrm{H_2 + 2OH^- \longrightarrow 2H_2O + 2}e^- \qquad \text{(ánodo)}$$

$H_2(g) + H_2O(g)$ $O_2(g) + H_2O(g)$
Voltímetro
e^- e^-
$H_2(g)$ $O_2(g)$
K^+ OH^- H_2O OH^- OH^- H_2O OH^- K^+ K^+ K^+
Contenedor

Ánodo
Grafito poroso
más catalizador

$2H_2(g) + 4OH^-(ac) \rightarrow 4H_2O(<) + 4e^-$
Oxidación

$2H_2(g) + O_2(g) \rightarrow 2H_2O(<)$

Cátodo
Grafito poroso
más catalizador

$O_2(g) + 2H_2O(<) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(ac)$
Reducción

A Química de una celda de combustible hidrógeno-oxígeno

© Cortesía de UTC Power

B Las celdas de combustible de transportadores espaciales son unidades autónomas que miden 35.5 × 38.1 × 114.3 cm y pesan 118 kg. Tres de éstas se instalan bajo el compartimento de la tripulación y equipo de cohetes interespaciales, exactamente en la popa del compartimento de la tripulación y se abastecen con H_2 y O_2 almacenados en tanques criogénicos. Cada celda de combustible tiene la capacidad para proveer 12 kW de manera continua y hasta 16 kW por periodos cortos. Una sola unidad puede suministrar toda la energía de transportador espacial en su operación diaria y el agua que se produce se emplea para enfriar la nave espacial y como bebida de la tripulación.

Figura 21.18 Una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno.

La reacción neta se obtiene a partir de las dos semirreacciones.

$$\begin{array}{rcll} O_2 + 2H_2O + 4e^- & \longrightarrow & 4OH^- & \text{(cátodo)} \\ 2(H_2 + 2OH^- & \longrightarrow & 2H_2O + 2e^-) & \text{(ánodo)} \\ \hline 2H \ + O_2 & \longrightarrow & 2H_2O & \text{(reacción neta de celda)} \end{array}$$

La reacción neta es igual a quemar H_2 en O_2 para dar H_2O, pero en realidad la combustión no tiene lugar. Casi toda la energía química de la formación de los enlaces H — O se convierte en forma directa en energía eléctrica, en lugar de energía calorífica como en la combustión.

Cuando la celda de combustible H_2/O_2 se usa a bordo en una nave espacial, ésta opera a una temperatura suficientemente alta para que el agua se evapore a la misma velocidad a la que se forma; a continuación, el vapor se condensa en agua pura.

La investigación actual está orientada al diseño de celdas de combustible de menor costo. El empleo de catalizadores permite acelerar las reacciones para generar energía eléctrica con mayor rapidez y producir más potencia por unidad de volumen. La celda H_2/O_2 no es contaminante; la única sustancia que se libera es H_2O. Se han desarrollado catalizadores que permiten que la luz solar descomponga el agua en hidrógeno y oxígeno, los cuales podrían usarse para operar celdas combustibles, haciendo posible el uso de la energía solar.

También se han construido celdas de combustible con otros combustibles diferentes del hidrógeno, como metano y metanol. Los investigadores biomédicos prevén la posibilidad de utilizar celdas de combustible diminutas para operar marcapasos. La desventaja de los otros suministros de energía en marcapasos, los cuales son celdas voltaicas primarias, es que sus reactivos se consumen a final de cuentas y requieren intervenciones quirúrgicas para reemplazarlos. Una vez garantizado el suministro del combustible y un oxidante, la celda de combustible puede, al menos en teoría, operar por siempre. Con el tiempo, las celdas de combustible de los marcapasos diminutos podrían funcionar por oxidación del azúcar de la sangre (el combustible) con el oxígeno del cuerpo en un electrodo metálico implantado justo debajo de la piel.

© Nathan D. Lewis/California Institute of Technology

En un fotoelectrodo iluminado, se produce H_2 gaseoso a partir de H_2O. En un futuro próximo se utilizará luz solar para producir hidrógeno, el combustible ideal que se quema con limpieza.

TÉRMINOS CLAVE

Acumulador de plomo Celda voltaica secundaria que se utiliza en casi todos los automóviles.

Ampere Unidad de corriente eléctrica; un ampere es igual a un coulomb por segundo.

Ánodo Electrodo donde tiene lugar la oxidación.

Ánodo de sacrificio Metal más activo que se acopla a un metal menos activo para proteger contra la corrosión al cátodo metálico menos activo.

Batería Celda voltaica (o serie de celdas voltaicas acopladas) diseñada para usos prácticos.

Cátodo Electrodo donde tiene lugar la reducción.

Celda (pila) alcalina Celda seca en la que el electrolito contiene KOH.

Celda (pila) de níquel-cadmio (batería nicad) Celda seca en la que el ánodo es de Cd, el cátodo es de NiO_2 y el electrolito es básico.

Celda de combustible Celda voltaica en la que los reactivos (normalmente gases) se suministran de manera continua y los productos se eliminan de manera continua.

Celda de combustible hidrógeno-oxígeno Celda de combustible en la que el hidrógeno es el combustible (agente reductor) y el oxígeno es el agente oxidante.

Celda de concentración Celda voltaica en la que las dos medias celdas se componen de las mismas especies, pero con concentraciones distintas de iones.

Celda de Downs Celda electrolítica donde se efectúa la electrólisis industrial de cloruro de sodio fundido.

Celda de Leclanché Tipo común de celda (pila) seca.

Celda electrolítica Celda electroquímica en la cual la energía eléctrica hace que tenga lugar una reacción rédox no espontánea (que favorece la formación de reactivos).

Celda galvánica Véase *Celda voltaica*.

Celda estándar Celda en la que todos los reactivos y productos se encuentran en sus estados termodinámicos estándar (1 *M* para especies en solución y presión parcial de 1 atm para gases).

Celda voltaica Celda electroquímica en la cual una reacción química espontánea (directa; que favorece la formación de productos) genera electricidad; también se conoce con el nombre de celda galvánica.

Celda voltaica primaria Celda voltaica que no puede recargarse; una vez que se consumen los reactivos, no es posible reacción química alguna.

Celda voltaica secundaria Celda voltaica que puede recargarse; los reactivos originales pueden regenerarse por simple inversión del flujo de corriente.

Celdas (pilas) secas Baterías ordinarias (celdas voltaicas) para luces de destello, radios, etc.; muchas son celdas de Leclanché.

Condiciones estándar electroquímicas Concentración 1 *M* para especies en solución y presión parcial de 1 atm para gases, líquidos y sólidos puros.

Conducción electrolítica Véase *Conducción iónica*.

Conducción iónica Conducción de corriente eléctrica por medio de iones a través de un líquido puro o una solución; también recibe el nombre de conducción electrolítica.

Conducción metálica Conducción de corriente eléctrica a través de un metal o a lo largo de una superficie metálica.

Corrosión Oxidación de metales en presencia de aire y humedad.

Coulomb Unidad de carga eléctrica; cantidad de carga que pasa por un punto dado cuando un ampere de corriente eléctrica fluye durante un segundo.

Coulometría Uso de las celdas electroquímicas para relacionar la cantidad de reactivo o producto con la cantidad de corriente que pasa a través de la celda.

Ecuación de Nernst Ecuación mediante la cual se corrigen los potenciales estándar de electrodo en condiciones fuera de las estándar.

Electrodeposición (electrochapado) Deposición de un metal sobre una superficie (catódica) por medio de electrólisis.

Electrodo de vidrio Electrodo que se compone de un alambre de plata recubierto con AgCl en contacto con una solución de HCl de concentración estándar conocida (normalmente de 1.00 *M*) dentro de un bulbo de vidrio de paredes delgadas; cuando se sumerge en la solución, este electrodo desarrolla un potencial que es sensible a la concentración relativa de $[H^+]$ (y, por lo tanto, a las diferencias de pH) de la solución estándar interna y la solución estándar externa.

Electrodo estándar Semicelda en la que las formas oxidada y reducida de una especie están presentes en actividad unitaria; soluciones 1 *M* para especies disueltas y presión parcial de 1 atm para gases, líquidos y sólidos puros.

Electrodo estándar de hidrógeno (EEH) Electrodo que se compone de un electrodo de platino sumergido en una solución de H^+ 1 *M* a la que se burbujea H_2 gaseoso a 1 atmosfera de presión; se define como el electrodo de referencia, con un potencial *exactamente* de 0.000 … volt.

Electrodo saturado de calomelanos Electrodo que consta de un alambre de platino en contacto con una pasta de mercurio líquido y cloruro de mercurio(I) sólido, $Hg_2Cl_2(s)$, todos sumergidos en una solución saturada de cloruro de potasio, KCl; suele utilizarse como electrodo de referencia en un medidor de pH.

Electrodos Superficies sobre las que tienen lugar las semirreacciones de oxidación y reducción en las celdas electroquímicas.

Electrólisis Proceso que ocurre en celdas electrolíticas.

Electroquímica Estudio de los cambios químicos que produce la corriente eléctrica y la generación de electricidad mediante reacciones químicas.

Faraday Cantidad de carga igual a 96 485 coulombs; corresponde a la carga de un mol de electrones, 6.022×10^{23} electrones.

Ley de Faraday de la electrólisis La cantidad de sustancia que experimenta oxidación o reducción en cada electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de la celda.

Medidor de pH Dispositivo para medir el pH de una solución; en general, se compone de un electrodo de vidrio que depende del pH y un electrodo de referencia (por lo común, un electrodo saturado de calomel).

Polarización de un electrodo Acumulación de producto de oxidación o reducción en un electrodo, lo cual evita que siga la reacción.

Potencial de celda Diferencia de potencial, E_{celda}, entre las medias celdas de oxidación y reducción; puede estar en condiciones diferentes de las estándar.

Potencial estándar de celda Diferencia de potencial, E^0_{celda}, entre las medias celdas estándar de oxidación y de reducción.

Potencial estándar de electrodo Por convención, el potencial (E^0) de una semirreacción como una reducción respecto del electrodo estándar de hidrógeno, cuando todas las especies se encuentran en actividad unitaria.

Potenciales de electrodo Potenciales, E, de semirreacciones como reducciones frente al electrodo estándar de hidrógeno.

Protección catódica Protección de un metal contra la corrosión convirtiéndolo en cátodo (acoplando a éste un ánodo de sacrificio de un metal que se oxide con más facilidad).

Puente salino Tubo en forma de U que contiene un electrolito que conecta a dos medias celdas en una celda voltaica.

Semicelda Compartimento de una celda voltaica en la cual ocurren las semirreacciones de oxidación o de reducción.

Voltaje Diferencia de potencial entre dos electrodos; medida del potencial químico para que tenga lugar una reacción rédox.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

1. *a*) Defina oxidación y reducción en términos de ganancia o pérdida de electrones. *b*) ¿Qué relación existe entre el número de electrones que se ganan y se pierden en una reacción rédox? *c*) ¿En todas las celdas electroquímicas intervienen reacciones rédox?

2. Defina y ejemplifique *a*) agente oxidante y *b*) agente reductor.

3. Para las siguientes ecuaciones sin balancear, *i*) escriba las semirreacciones de oxidación y reducción y *ii*) balancee la ecuación global en solución ácida siguiendo el método de las semirreacciones (consulte las secciones 11.4 y 11.5).
a) $Hg^{2+} + Sn \longrightarrow Hg + Sn^{2+}$ (solución ácida)
b) $MnO_2 + Cl^- \longrightarrow Mn^{2+} + Cl_2$ (solución ácida)
c) $Sn_2 + O_2 \longrightarrow Sn^{4+} + H_2O$ (solución ácida)

4. Para las siguientes ecuaciones sin balancear, *i*) escriba las semirreacciones de oxidación y reducción y *ii*) balancee la ecuación global siguiendo el método de las semirreacciones.
a) $FeS + NO_3^- \longrightarrow NO + SO_4^{2-} + Fe^{2+}$ (solución ácida)
b) $Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} \longrightarrow Cr^{3+} + Fe^{3+}$ (solución ácida)
c) $S^{2-} + Cl_2 + OH^- \longrightarrow SO_4^{2-} + Cl^- + H_2O$ (solución básica)

5. *a*) Compare y contraste la conducción iónica y la conducción metálica. *b*) ¿Qué es un electrodo? *c*) ¿Qué es un electrodo inerte?

6. Apoye o rechace los siguientes enunciados: *a*) en toda celda electroquímica el electrodo positivo es aquel al cual fluyen los electrones por el alambre. *b*) En toda celda electroquímica, el cátodo es el electrodo negativo.

7. Para cada siguiente ecuación sin balancear, *i*) escriba las semirreacciones de oxidación y reducción, *ii*) identifique la especie que pierde y la especie que gana electrones y *iii*) escriba la ecuación balanceada iónica neta de la reacción global. (Consulte las secciones 11.4 y 11.5.)
a) $Cr(s) + Au^{3+}(ac) \longrightarrow Cr^{2+}(ac) + Au(s)$
b) $NO_2^-(ac) + Cr_2O_7^{2-}(ac) \longrightarrow NO_3^-(ac) + Cr^{3+}(ac)$ (solución ácida)
c) $N_2O_4(ac) + Br_2(ac) \longrightarrow NO_2^-(ac) + Br^-(ac)$ (solución básica)

8. Balancee las siguientes ecuaciones rédox. Todas se producen en solución básica. (Consulte las secciones 11.4 y 11.5.)
a) $Al(s) + OH^-(ac) \longrightarrow Al(OH)_4^-(ac) + H_2(g)$
b) $CrO_4^{2-}(ac) + SO_3^{2-} \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + SO_4^{2-}(ac)$
c) $Zn(s) + Cu(OH)_2(s) \longrightarrow [Zn(OH)_4]^{2-}(ac) + Cu(s)$
d) $HS^-(ac) + ClO_3^-(ac) \longrightarrow S(s) + Cl^-(ac)$

Celdas electrolíticas: conceptos generales

9. *a*) Los sólidos como el bromuro de potasio, KBr, y el nitrato de sodio, $NaNO_3$, no conducen la corriente eléctrica a pesar de ser iónicos. ¿Por qué? ¿Pueden estas sustancias someterse a electrólisis como sólidos? *b*) Apoye o refute el enunciado: el cambio de energía libre de Gibbs, ΔG, es positivo en toda reacción de electrólisis.

10. *a*) El magnesio metálico no puede obtenerse por electrólisis de cloruro de magnesio acuoso, $MgCl_2$. ¿Por qué? *b*) En la reacción global de celda de electrólisis de cloruro de sodio acuoso no aparecen los iones sodio. ¿Por qué?

11. Considere la electrólisis del óxido de aluminio fundido, Al_2O_3, disuelto en criolita, Na_3AlF_6, con electrodos inertes. Éste es el proceso Hall-Héroult para la obtención industrial de aluminio (sección 22.6). Cuando se suministra corriente, pueden hacerse las siguientes observaciones experimentales: *i*) en un electrodo se

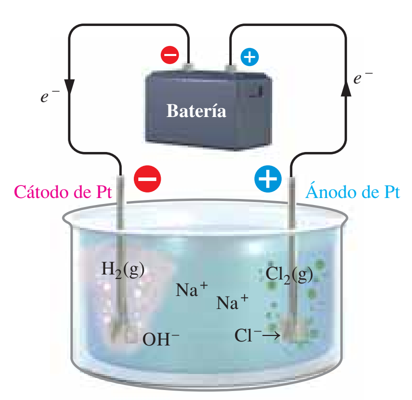
* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

produce aluminio metálico plateado, *ii*) en el otro electrodo se desprenden burbujas de oxígeno, O_2. Haga un diagrama de la celda y señale el ánodo, el cátodo, los electrodos positivo y negativo, las semirreacciones que tienen lugar en cada electrodo, la reacción global de celda y la dirección del flujo de electrones a través del alambre.

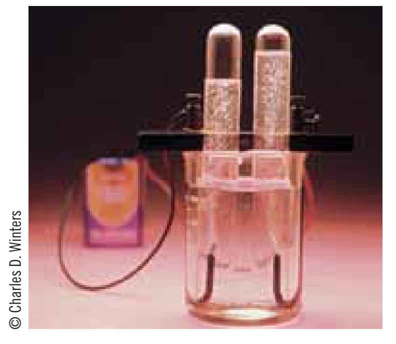
12. Haga lo mismo que en el ejercicio 11 para la electrólisis del cloruro de calcio fundido con electrodos inertes. Cuando se suministra corriente se hacen las siguientes observaciones: *i*) en un electrodo se producen burbujas verde pálido de cloro gaseoso, Cl_2. *i*) En el otro electrodo se forma calcio metálico fundido blanco plateado.

13. Haga lo mismo que en el ejercicio 11 para la electrólisis de sulfato de potasio acuoso, K_2SO_4. Cuando se suministra corriente se hacen las siguientes observaciones: *i*) en un electrodo se producen burbujas de hidrógeno gaseoso y la solución se torna más básica alrededor de ese electrodo. *ii*) En el otro electrodo se producen burbujas de oxígeno gaseoso y la solución se vuelve más ácida alrededor de ese electrodo.

14. En la electrólisis del cloruro de sodio acuoso, NaCl, que se muestra a continuación, ¿cuáles son las semirreacciones que ocurren en cada electrodo?



15. *a*) Escriba la ecuación de la semirreacción cuando el H_2O se reduce en una celda electroquímica. *b*) Escriba la ecuación de la semirreacción cuando el H_2O se oxida en una celda electroquímica. *c*) Escriba la ecuación de la electrólisis del agua.



© Charles D. Winters

Electrólisis del agua

16. Defina *a*) un coulomb, *b*) una corriente eléctrica, *c*) un ampere y *d*) un faraday.

17. Calcule el número de electrones que tiene una carga total de un coulomb.

18. Para los siguientes cationes, calcule *i*) el número de faradays que se necesitan para producir 1.00 mol de metal libre y *ii*) el número de coulombs que se requieren para producir 1.00 g de metal libre. *a*) Fe^{3+}, *b*) Sn^{2-}, *c*) $Hg_2{}^{2+}$

19. Para los siguientes cationes, calcule *i*) el número de faradays que se necesitan para producir 1.00 mol de metal libre y *ii*) el número de coulombs que se requiere para producir 1.00 g de metal libre. *a*) Fe^{2+}, *b*) Au^{3+}, *c*) K^+

20. En 400 min, se obtuvieron 2.25 g de cobre por electrólisis de una solución de acetato de cobre(I). *a*) ¿Cuántos amperes se requieren en este experimento? *b*) Con los mismos corriente y tiempo, ¿qué masa de cobre se obtendría con una solución de nitrato de cobre(II)?

21. En 1.25 h, se deposita una masa de 1.20 g de plata de una solución de nitrato de plata. *a*) Calcule la cantidad de *a*) coulombs, *b*) faraday y *c*) amperes que se necesitan en este proceso.

22. El rodio es un elemento que tiene la apariencia de la plata, pero no se mancha como ésta y, por su gran dureza, no se desgasta ni se raya como la plata. ¿Qué masa de rodio puede depositarse por electrólisis de una solución de $Rh(NO_3)_3$ con una corriente de 0.752 A durante 15.0 min?

23. Según los expertos, el hidrógeno será el combustible del futuro para los automóviles; se puede obtener por electrólisis del agua. Calcule la masa de hidrógeno que se desprende cuando se hace pasar una corriente de 1.50 A por agua salada durante 12.75 h.

24. La masa de plata que se depositó sobre una cuchara por electrochapado fue de 0.976 mg. ¿Cuánta carga eléctrica pasó a través de la celda?

25. ¿Qué masa de platino puede depositarse sobre un anillo por electrólisis de una sal de platino(II) con una corriente de 0.415 A durante 195 s?

26. ¿Qué masa de plata puede depositarse sobre una cuchara por electrólisis de nitrato de plata con una corriente de 2.78 A por 45.0 min?

27. ▲ Se hace pasar suficiente corriente por una solución para depositar *una* mol de níquel metálico de una solución de $NiSO_4$. En otras celdas electrolíticas, esta misma corriente deposita *dos* moles de plata de una solución de $AgNO_3$, pero sólo se libera *media mol* de O_2 gaseoso. Explique estas observaciones.

28. ▲ Se hace pasar corriente por 500 mL de una solución de CaI_2. En los electrodos ocurren las siguientes reacciones:

ánodo: $2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$

cátodo: $2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2 + 2OH^-$

Luego de cierto tiempo, se analizó la solución y se vio que se habían formado 41.5 mmol de I_2. *a*) ¿Cuántos faraday de carga pasaron por la solución? *b*) ¿Cuántos coulombs? *c*) ¿Qué volumen de H_2 seco se formó a TPE? *d*) ¿Cuál es el pH de la solución?

29. Las celdas de una batería de automóvil se cargaron a corriente lenta de 5.0 A, exactamente durante 1.75 h. ¿Qué

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

masas de Pb y de PbO_2 se formaron en cada celda? La reacción global es

$$2PbSO_4(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Pb(s) + PbO_2(s) + 2H_2SO_4(ac)$$

30. ▲ La ecuación química de la electrólisis de una salmuera bastante concentrada es

$$2NaCl(ac) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Cl_2(g) + H_2(g) + 2NaOH(ac)$$

¿Qué volumen de cloro gaseoso se genera a 752 torr y 15 °C, si la eficiencia del proceso es del 85% y fluye una corriente de 1.70 A durante 5.00 h?

31. Una celda electrolítica contiene 50.0 mL de una solución de $FeCl_3$ 0.165 *M*. Se hizo pasar una corriente de 0.665 A por la celda y en el cátodo se depositó Fe(s). ¿Cuál es la concentración de Fe^{3+}(ac) en la celda después de que esta corriente pasó por la celda durante 20.0 min?

32. Suponga que 250 mL de una solución de $CuCl_2$ 0.455 *M* se someten a electrólisis. ¿Cuánto tiempo debe hacerse pasar una corriente de 0.750 A para que la concentración de Cu^{2+} disminuya a 0.167 *M*? ¿Qué masa de Cu(s) se habrá depositado en el cátodo en este tiempo?

33. Un método para extraer metales de sus menas es por electrodeposición; por ejemplo, después de hacer pasar una corriente de 18.0 A por una sal fundida de tantalio durante 38.0 min, los obreros de una fábrica procesadora de metales obtuvieron 15.4 g de tantalio puro. ¿Cuál era el estado de oxidación del tantalio en el material fundido del cual se extrajo el metal?

34. ▲ Tres celdas electrolíticas se conectan en serie; esto es, la misma corriente pasa por las tres, una después de la otra. En la primera celda, 1.20 g de Cd se oxidaron a Cd^{2+}; en la segunda, el Ag^+ se redujo a Ag; en la tercera, el Fe^{2+} se oxidó a Fe^{3+}. *a*) Calcule los faradays que pasaron por el circuito. *b*) ¿Qué masa de Ag se depositó en el cátodo de la segunda celda? *c*) ¿Qué masa de $Fe(NO_3)_3$ se recupera en la tercera celda?

Celdas voltaicas: conceptos generales

35. ¿Qué es lo que se mide con el voltaje? ¿Cómo varía el voltaje con el tiempo en una celda primaria? ¿Por qué?

36. *a*) ¿Por qué las soluciones de las celdas voltaicas deben mantenerse separadas y no se permite que se mezclen? *b*) ¿Cuál es la función de un puente salino?

37. Se construye una celda voltaica que tiene un electrodo estándar de Fe^{3+}/Fe^{2+} y un electrodo estándar de Ga^{3+}/Ga y se cierra el circuito. Sin consultar una tabla de potenciales estándar de reducción, haga un diagrama de la celda y descríbala en su totalidad a partir de las siguientes observaciones experimentales. *i*) La masa del electrodo de galio disminuye y la concentración de iones Ga^{3+} aumenta en torno de ese electrodo. *ii*) En la otra solución electródica, aumenta la concentración del ion ferroso, Fe^{2+}.

38. Repita el ejercicio 37 para una celda voltaica que se compone de los electrodos estándar Co^{2+}/Co y Au^{3+}/Au. Las observaciones son: *i*) en un electrodo se deposita oro metálico y la concentración del ion oro disminuye en torno de este electrodo. *ii*) La masa del electrodo de cobalto disminuye y la concentración del ion Co(II) aumenta alrededor de ese electrodo.

39. Escriba la notación abreviada de la celda descrita en el ejercicio 37.

40. Escriba la notación abreviada de la celda descrita en el ejercicio 38.

41. En el apéndice J se ofrece una lista de potenciales de reducción selectos a 25 °C. ¿Por qué resulta innecesario listar una mezcla de potenciales de oxidación, además de los de reducción?

42. ▲ En la sección 6.8 se aprendió a predecir, a partir de la serie de actividad (tabla 6.10), qué metales desplazan a otros en solución acuosa. Con base en la tabla, se predice que el níquel desplaza a la plata; la ecuación de este proceso es

$$Ni(s) + 2Ag^+(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2Ag(s)$$

Suponga que se constituye una celda voltaica con base en esta reacción. *a*) ¿Qué semirreacción representa la reducción en esta celda? *b*) ¿Qué semirreacción representa la oxidación en esta celda? *c*) ¿Qué metal es el ánodo? *d*) ¿Qué metal es el cátodo? *e*) Haga un diagrama de esta celda.

43. Una celda se construye al sumergir una cinta de hierro en una solución de $Fe(NO_3)_2$ 1.0 *M* y una cinta de oro en una solución de $AuNO_3$ 1.0 *M*. El circuito se completa con un cable y un puente salino. En tanto que la celda funciona, la masa de la cinta de oro aumenta (sólo de oro) y la concentración de iones oro en la solución cerca de la cinta de oro disminuye, en tanto que la tira de hierro disminuye su masa y la concentración de iones hierro aumenta en la solución cerca de la cinta de hierro. Escriba las ecuaciones para las semirreacciones que ocurren en el cátodo y el ánodo.

44. Cuando se introduce cobre metálico en una solución acuosa de nitrato de plata ocurre una reacción espontánea. No se genera electricidad. ¿Por qué?

45. Suponga que una celda voltaica emplea la reacción rédox

$$2Al(s) + 3Ni^{2+}(ac) \longrightarrow 2Al^{3+}(ac) + 3Ni(s) \quad \text{(solución ácida)}$$

También pueden estar presentes iones potasio y nitrato. Dibuje esta celda voltaica y señale el ánodo, el cátodo, el flujo de electrones y el flujo iónico.

46. Suponga que una celda voltaica, la cual se propone como método para purificar uranio, emplea la reacción rédox

$$3Mg(s) + 2U^{3+}(ac) \longrightarrow 3Mg^{2+}(ac) + 2U(s) \quad \text{(solución ácida)}$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

También pueden estar presentes iones potasio y nitrato. Dibuje esta celda voltaica y señale el ánodo, el cátodo, el flujo de electrones y el flujo iónico.

Potenciales estándar de celda

47. *a*) ¿Qué son las condiciones estándar electroquímicas? *b*) ¿Por qué al electrodo estándar de hidrógeno se le asigna de manera arbitraria un potencial de electrodo exactamente de 0 V?

48. ¿Qué indica el signo de un potencial estándar de reducción de una semirreacción? ¿Qué indica su magnitud?

49. *a*) ¿Qué son los potenciales estándar de reducción? *b*) ¿Qué información contienen las tablas de potenciales estándar de reducción (tablas 21.2 y 21.3, apéndice J)? ¿En qué forma está ordenada la información de estas tablas?

50. El potencial estándar de reducción del par $Cl_2(g)/Cl^-$ es de 1.36 V; el de $Ag^+/Ag(s)$, de 0.799 V; el de $Cu^+/Cu(s)$, de 0.521 V; el de $Cu^{2+}/Cu(s)$, de 0.337 V; el de $Fe^{2+}/Fe(s)$, de −0.44 V; el de $Na^+/Na(s)$, de −2.71 V, y el de $K^+/K(s)$, de −2.925 V. *a*) Ordene los agentes oxidantes según su fuerza creciente. *b*) ¿Cuáles de estos agentes oxidantes oxidarán al Cu en condiciones de estado estándar?

51. El potencial estándar de reducción del par $PbO_2(s)/Pb(s)$ es de 1.455 V, el de $F_2(g)/F^-$ es de 2.87 V, el de $F_2(g)/HF(ac)$ es de 3.06 V y el de $H_2O_2(ac)/H_2O(l)$ es de 1.77 V. En condiciones de estado estándar, *a*) ¿cuál es el agente oxidante más fuerte?, *b*) ¿qué agente(s) oxidante(s) oxidarían al plomo a óxido de plomo(IV)? y *c*) ¿qué agente(s) oxidante(s) podrían oxidar al ion fluoruro en solución ácida?

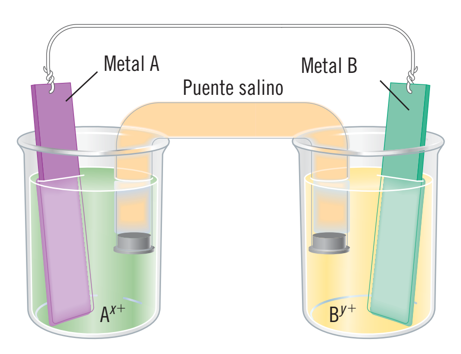
52. Ordene los siguientes metales que se encuentran con menos frecuencia en una serie de actividad desde el más activo al menos activo: radio [$Ra^{2+}/Ra(s)$, $E^0 = -2.9$ V], rodio [$Rh^{3+}/Rh(s)$, $E^0 = 0.80$ V], europio [$Eu^{2+}/Eu(s)$, $E^0 = -3.4$ V]. ¿Qué comparación puede hacerse en cuanto al poder reductor de estos metales con el metal activo litio [$Li^+/Li(s)$, $E^0 = -3.0$ V], con el hidrógeno y con el platino [$Pt^{2+}/Pt(s)$, $E^0 = 1.2$ V], el cual es un metal noble y uno de los metales menos activos?

53. Con la ayuda de la lista de potenciales estándar de electrodo, ordene las siguientes especies en orden decreciente de su fuerza como agente oxidante (el más fuerte primero y el más débil hasta el último): ion dicromato ($Cr_2O_7^{2-}$), peróxido de hidrógeno (H_2O_2), óxido de plomo (IV) (PbO_2), ion nitrato (NO_3^-) y el ion permanganato (MnO_4^-).

54. Haga un diagrama de las siguientes celdas; de cada celda, escriba la ecuación balanceada de la reacción que ocurre de manera espontánea y calcule el potencial de celda. Señale la dirección del flujo de electrones, el ánodo, el cátodo y la polaridad (+ o −) de cada electrodo. En cada caso, suponga que el circuito se cierra con un alambre y un puente salino. *a*) Una cinta de magnesio se introduce en una solución de Mg^{2+} 1.0 *M* y una cinta de plata se introduce en una solución de Ag^+ 1.0 *M*. *b*) Una cinta de zinc se introduce en una solución de Zn^{2+} 1.0 *M* y una cinta de estaño se introduce en una solución de Sn^{2+} 1.0 *M*.

55. Repita el ejercicio 54 para las celdas siguientes. *a*) Una cinta de cromo se introduce en una solución de Cr^{3+} 1.0 *M* y una cinta de oro se introduce en una solución de Au^{3+} 1.0 *M*. *b*) Una cinta de aluminio se introduce en una solución de Al^{3+} 1.0 *M* y una cinta de plomo se introduce en una solución de Pb^{2+} 1.0 *M*.

Para los ejercicios 56, 57, 88 y 89 dibuje una celda similar a la que aquí se muestra con el ánodo a la izquierda y el cátodo a la derecha. Identifique el metal A, el metal B, la solución A y la solución B; escriba la ecuación balanceada de la reacción que ocurre de manera espontánea. Calcule el potencial de celda y escriba la notación abreviada de la celda. Indique la dirección del flujo de electrones, el ánodo, el cátodo y la polaridad (+ o −) de cada electrodo.



56. (Véanse las instrucciones anteriores.) Una celda estándar de magnesio y aluminio.

57. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 56.) Una celda estándar de cadmio y zinc.

Al responder los ejercicios 58-77, justifique cada respuesta mediante cálculos apropiados. Suponga que cada reacción tiene lugar en condiciones electroquímicas estándar.

58. *a*) ¿Oxidará el Fe^{3+} al Sn^{2+} a Sn^{4+} en solución ácida? *b*) ¿Los iones dicromato oxidarán a los iones fluoruro a flúor libre en solución ácida?

59. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) *a*) ¿Los iones dicromato oxidarán al ácido arsenioso, H_3AsO_3, a ácido arsénico, H_3AsO_4, en solución ácida? *b*) ¿Los iones dicromato oxidarán al peróxido de hidrógeno, H_2O_2, a oxígeno libre, O_2, en solución ácida?

60. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) *a*) ¿Los iones permanganato oxidarán al Cr^{3+} a $Cr_2O_7^{2-}$ en solución ácida? *b*) ¿Los iones sulfato oxidarán al ácido arsenioso, H_3AsO_3, a ácido arsénico, H_3AsO_4, en solución ácida?

61. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Calcule el potencial estándar de celda, E^0_{celda}, de la celda descrita en el ejercicio 37.

62. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Calcule el potencial estándar de celda, E^0_{celda}, de la celda descrita en el ejercicio 38.

63. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) *a*) Escriba la ecuación de la oxidación de Zn(s) con $Br_2(\ell)$.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

b) Calcule el potencial de esta reacción en condiciones de estado estándar. *c*) ¿Es ésta una reacción espontánea?

64. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Para cada una de las celdas siguientes, *i*) escriba la reacción neta en la dirección que concuerde con la manera en que la celda está escrita; *ii*) escriba las semirreacciones de los procesos anódico y catódico; *iii*) calcule el potencial estándar de celda, E^0_{celda}, a 25 °C y *iv*) establezca si la reacción estándar de celda ocurre en realidad como está dada o en la dirección inversa.

a) $Cr \mid Cr^{3+} \mid\mid Cu^{2+} \mid Cu$
b) $Ag \mid Ag^{+} \mid\mid Cd^{2+} \mid Cd$

65. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Repita el ejercicio 64 para las siguientes celdas:

a) $Al \mid Al_3 \mid\mid Ce^{4+}, Ce^{3+} \mid Pt$
b) $Zn \mid Zn^{2+} \mid\mid Tl^{+} \mid Tl$

66. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) ¿Cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas en celdas voltaicas funcionando en condiciones estándar?

a) $H_2(g) \longrightarrow H^+(ac) + H^-(ac)$
b) $Zn(s) + 4CN^-(ac) + Ag_2CrO_4(s) \longrightarrow Zn(CN)_4{}^{2-}(ac) + 2Ag(s) + CrO_4{}^{2-}(ac)$
c) $MnO_2(s) + 4H^+(ac) + Sr(s) \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O(\ell) + Sr^{2-}(ac)$
d) $Cl_2(g) + 2H_2O(\ell) + ZnS(s) \longrightarrow 2HOCl(ac) + H_2S(ac) + Zn(s)$

67. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) ¿Cuáles de las siguientes reacciones son espontáneas en celdas voltaicas funcionando en condiciones estándar? Consulte una tabla de potenciales estándar de reducción.

a) $Mn(s) + 2H^-(ac) \longrightarrow H_2(g) + Mn^{2+}(ac)$
b) $2Al^{3+}(ac) + 3H_2(g) \longrightarrow 2Al(s) + 6H^-(ac)$
c) $2Cr(OH)_3(s) + 6F^-(ac) \longrightarrow 2Cr(s) + 6OH^-(ac) + 3F_2(g)$
d) $Cl_2(g) + 2Br^-(ac) \longrightarrow Br_2(\ell) + 2Cl^-(ac)$

68. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) ¿Cuál especie de cada par es el agente reductor más fuerte? *a*) Ag o H_2, *b*) Sn o Pb, *c*) Hg o Au, *d*) Cl^- en solución ácida o Cl^- en solución básica, *e*) HCl o H_2S, *f*) Ag o Au.

69. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) ¿Cuál especie de cada par es el agente oxidante más fuerte? *a*) Cu^+ o Ag^+, *b*) Sn^{2+} o Sn^{4+}, *c*) Fe^{2+} o Fe^{3+}, *d*) I_2 o Br_2, *e*) $MnO_4{}^-$ en solución ácida o $MnO_4{}^-$ en solución básica, *f*) H^+ o Co^{2+}.

70. ▲ (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) El elemento iterbio forma cationes 2+ y 3+ en solución acuosa. $E^0 = -2.797$ V de $Yb^{2+}/Yb(s)$ y -2.267 V de $Yb^{3+}/Yb(s)$. ¿Cuál es el potencial de estado estándar del par Yb^{3+}/Yb^{2+}?

71. ▲ (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) El potencial estándar de reducción del Cu^+ a Cu(s) es de 0.521 V y el de Cu^{2+} a Cu(s) es de 0.337 V. Calcule el valor de E^0 del par Cu^{2+}/Cu^+.

72. (Véase las instrucciones previas al ejercicio 58.) Considere la sugerencia de purificar uranio sin una fuente externa de energía, mediante el montaje de una celda voltaica con la reacción

$$3Mg(s) + 2U^{3+}(ac) \longrightarrow 3Mg^{2+}(ac) + 2U(s) \text{ (solución ácida)}$$

Los potenciales estándar de reducción son de −1.798 de la semirreacción del uranio y de −2.37 de la semirreacción del magnesio. *a*) ¿Este montaje funcionaría de manera espontánea? *b*) Calcule el voltaje de esta reacción tal como está escrita.

73. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Se propone la siguiente reacción para una batería de níquel-cadmio $Ni(s) + Cd^{2+}(ac) \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + Cd(s)$. *a*) ¿Es la reacción espontánea tal como está escrita? *b*) Calcule el voltaje de esta reacción tal como está escrita.

74. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Seleccione de las siguientes especies aquellas que al reaccionar de manera espontánea en una celda voltaica generen el voltaje más alto en solución ácida. K^+, Ca^{2+}, Ni^{2+}, H_2O_2 y F_2.

75. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Proponga una reacción espontánea para construir una celda voltaica que genere el voltaje de salida más alto seleccionando los potenciales de reducción y oxidación donde sólo intervengan las siguientes especies: Au^{3+} y Au^+, HgO y Hg, Ag_2O y Ag, S y S^{2-}, y $SO_4{}^{2-}$ y $SO_3{}^{2-}$.

76. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) La plata manchada está cubierta con una capa de $Ag_2S(s)$. El recubrimiento puede eliminarse al hervir los objetos de plata en un recipiente de aluminio al que se le agrega polvo de hornear o sal para hacer que la solución sea conductora. Explique este procedimiento desde el punto de vista de la electroquímica.

77. ▲ (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 58.) Describa el proceso de corrosión. ¿Cómo puede evitarse la corrosión de un metal que se oxida con facilidad si el metal va a estar expuesto a la intemperie?

Efectos de concentración; ecuación de Nernst

En los cálculos del voltaje de celda, considere una temperatura de 25 °C, a menos que se indique otra cosa.

78. ▲ Describa cuán importante es la ecuación de Nernst en electroquímica. ¿De qué manera tiene que modificarse la ecuación de Nernst si se desean utilizar logaritmos naturales, ln? ¿Cuál es el valor de la constante en la siguiente ecuación a 25 °C?

$$E = E^0 - \frac{\text{constante}}{n} \ln Q$$

79. Identifique todos los términos de la ecuación de Nernst. ¿Qué parte de la ecuación de Nernst representa el factor de corrección en condiciones electroquímicas fuera de las estándar?

80. Sustituyendo los valores apropiados en la ecuación de Nernst, demuestre que con ésta se predice que el voltaje de una semicelda estándar es igual a E^0. Utilice la semicelda de reducción Zn^{2+}/Zn como ejemplo.

81. Calcule el potencial asociado con la semirreacción siguiente cuando la concentración del ion cobalto(II) es de 1.0×10^{-3} *M*.

$$Co(s) \longrightarrow Co^{2+} + 2e^-$$

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

82. Considere la celda voltaica

$$2Ag^{+}(ac) + Cd(s) \longrightarrow 2Ag(s) + Cd^{2+}(ac)$$

que funciona a 298K.

a) ¿Cuál es la E^0 para esta celda?

b) Si la $[Cd^{2+}] = 2.0\ M$ y la $[Ag^{+}] = 0.25\ M$, ¿cuál es la E_{celda}?

c) Si la $E_{celda} = 1.25$ V y $[Cd^{2+}] = 0.100\ M$, ¿cuál es la $[Ag^{+}]$?

83. Los potenciales estándar de reducción de los pares $H^{+}/H_2(g)$ y $O_2(g),H^{+}/H_2O(\ell)$ son de 0.0000 V y de 1.229 V, respectivamente. *a*) Escriba las semirreacciones y la reacción global y calcule E^0 de la reacción

$$2H_2(g) + O_2(g) \longrightarrow 2H_2O(\ell)$$

b) Calcule E de la celda cuando la presión del H_2 es de 2.85 atm y la del O_2 es de 1.20 atm.

84. Considere la celda representada mediante la notación

$$Zn(s)\,|\,ZnCl_2(ac)\,\|\,Cl_2(g, 1\ atm);\ Cl^{-}(ac)\,|\,C$$

Calcule *a*) E^0 y *b*) E de celda cuando la concentración de $ZnCl_2$ es de 0.35 mol/L y cuando la semicelda Cl_2/Cl^{-} está en condiciones estándar.

85. ¿Cuál es la concentración de Ag^{+} en una semicelda si se observa que el potencial de reducción del par Ag^{+}/Ag es de 0.40 V?

86. ¿Cuál debe ser la presión del flúor gaseoso para que genere un potencial de reducción de semicelda del par F_2/F^{-} de 2.70 V en una solución que contiene F^{-} 0.34 *M*?

87. Calcule el potencial de celda de las siguientes celdas electroquímicas a 25 °C.

a) $Sn(s)\,|\,Sn^{2+}\ (7.0 \times 10^{-3}\ M)\,\|\,Ag^{+}(0.110\ M)\,|\,Ag(s)$

b) $Zn(s)\,|\,Zn^{2+}(0.500\ M)\,\|\,Fe^{3+}(7.2 \times 10^{-6}\ M), Fe^{2+}(0.20\ M)\,|\,Pt$

c) $Pt\,|\,H_2(1\ atm)\,|\,HCl(0.00880\ M)\,|\,Cl_2(1\ atm)\,|\,Pt$

88. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 56.) Dibuje la celda representada en el ejercicio 87*a*) y señale sus componentes.

89. (Véanse las instrucciones previas al ejercicio 56.) Dibuje la celda representada en el ejercicio 87*c*) y señale sus componentes.

90. Calcule el potencial de celda de las celdas siguientes electroquímicas a 25 °C.

a) $Pt\,|\,H_2(8.00\ atm), H^{+}(1.00 \times 10^{-3}\ M)\,\|\,Ag^{+}\ (0.00549\ M)\,|\,Ag(s)$

b) $Pt\,|\,H_2(1.00\ atm), H^{+}(pH = 5.97)\,\|\,H^{+}\ (pH = 3.47), H_2(1.00\ atm)\,|\,Pt$

c) $Pt\,|\,H_2(0.0361\ atm), H^{+}(0.0175\ M)\,\|\,H^{+}\ (0.0175\ M), H_2(5.98 \times 10^{-4}\ atm)\,|\,Pt$

91. ▲ Encuentre el potencial de celda en la que se colocan electrodos idénticos de hierro en soluciones de $FeSO_4$ cuyas concentraciones son de 1.5 mol/L y 0.15 mol/L.

92. En una celda de concentración que consta de dos electrodos de hidrógeno, ¿cuál es el potencial de celda si el cátodo tiene contacto con una solución cuyo pH es de 7.8 y el ánodo tiene contacto con una solución de $[H^{+}] = 0.05\ M$?

93. ▲ Se monta una celda estándar cobre-cadmio, se cierra el circuito y se deja funcionar. Luego de un tiempo, el voltaje de celda llega a cero y la celda "deja de funcionar". Suponga que la masa de cualquiera de los electrodos no limita la reacción de celda. *a*) ¿Cuál es la relación $[Cd^{2+}]$ a $[Cu^{2+}]$ cuando la celda "ya no funciona"? *b*) ¿Cuáles son las concentraciones?

94. ▲ Repita el ejercicio 93 para la celda estándar zinc-níquel.

95. ▲ Se observa que el potencial de celda de la celda $Zn(s) + 2H^{+}(\ ?\ M) \longrightarrow Zn^{2+}\ (2.5\ M) + H_2(g)\ (4.5\ atm)$ es de 0.445 V. ¿Cuál es el pH de la semicelda H^{+}/H_2?

96. Se quiere montar una celda de concentración de 0.275 volt con dos electrodos de hidrógeno, ambos con presión de una atmosfera. El pH de una solución es de 1.5; calcule el pH que se requiere en la otra solución.

97. Se monta una celda de concentración con dos electrodos de hidrógeno, ambos con una presión parcial de hidrógeno de una atmosfera, donde se genera 0.150 volt. El pH de un electrodo de hidrógeno es de 1.65; ¿cuál es el pH del otro?

Relación entre ΔG^0, E^0_{celda} y K_{eq}

98. ¿Cómo se relacionan el signo y magnitud de E^0_{celda}, ΔG^0 y K_{eq} en una reacción en particular? ¿Por qué la constante de equilibrio K_{eq} sólo tiene relación con E^0_{celda} y no con E_{celda}?

99. Respecto de su respuesta al ejercicio 98, ¿cómo explica el hecho de que el ΔG^0 de una reacción rédox *depende* de los electrones que se transfieren según la ecuación $\Delta G^0 = -nFE^0_{celda}$?

100. Calcule E^0_{celda} a partir de los potenciales estándar de reducción tabulados de las siguientes reacciones en solución acuosa. Luego calcule ΔG^0 y K_{eq} a 25 °C a partir de E^0_{celda}. ¿Qué reacciones son espontáneas tal como están escritas?

a) $MnO_4^{-} + 5Fe^{2+} \longrightarrow Mn^{2+} + 5Fe^{2+}$ (solución ácida)

b) $2Cu^{+} \longrightarrow Cu^{2+} + Cu(s)$

c) $3Zn(s) + 2MnO_4^{-} + 4H_2O \longrightarrow 2MnO_2(s) + 3Zn(OH)_2(s) + 2OH^{-}$

101. Calcule ΔG^0 (global) y ΔG^0 por mol de metal de las siguientes reacciones a partir de los valores de E^0: *a*) El zinc se disuelve en ácido clorhídrico diluido para dar una solución que contiene Zn^{2+} e hidrógeno gaseoso que se desprende. *b*) El cromo se disuelve en ácido clorhídrico diluido para dar una solución que contiene Cr^{3+} e hidrógeno gaseoso que se desprende. *c*) La plata se disuelve en ácido nítrico diluido para formar una solución que contiene Ag^{+} y NO gaseoso que se desprende. *d*) El plomo se disuelve en ácido nítrico diluido para formar una solución que contiene Pb^{2+} y NO gaseoso que se desprende.

102. Para una celda determinada, $\Delta G^0 = 25.0$ kJ. Calcule E^0 si n es igual a *a*)1; *b*) 2; *c*) 4.
Comente el efecto sobre el voltaje de la celda que tiene el número de electrones que se intercambiaron.

103. Utilice los potenciales de reducción tabulados para calcular la constante de equilibrio de la reacción

$$2I^{-} + Br_2(g) \rightleftharpoons I_2(s) + 2Br^{-}$$

104. Mediante las semirreacciones y datos de E^0 siguientes a 25 °C:

$$PbSO_4(s) + 2e^{-} \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-} \qquad E^0 = -0.356\ V$$
$$PbI_2(s) + 2e^{-} \longrightarrow Pb(s) + 2I^{-} \qquad E^0 = -0.365\ V$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

calcule la constante de equilibrio de la reacción

$$PbSO_4(s) + 2I^- \rightleftharpoons PbI_2(s) + SO_4^{2-}$$

Aspectos prácticos de la electroquímica

105. Indique la diferencia entre *a*) celdas voltaicas primarias, *b*) celdas voltaicas secundarias y *c*) celdas de combustible.

106. Dibuje y describa la operación *a*) de una celda seca de Leclanché, *b*) del acumulador de plomo y *c*) de la celda de combustible hidrógeno-oxígeno.

107. ¿Por qué la pila seca se diseñó con el fin de que el Zn y el MnO_2 no estén en contacto? ¿Qué reacción puede ocurrir si están en contacto? ¿Cómo afecta esta reacción la utilidad de la celda?

© Charles D. Winters

108. ▲ La gente a veces trata de recargar las pilas secas, con poco éxito. *a*) Qué reacción esperaría en el electrodo de zinc de una celda de Leclanché cuando se trata de recargarla? *b*) ¿Qué dificultades se enfrentan en este intento?

109. Describa brevemente cómo funciona un acumulador.

110. ¿En qué difiere una celda de combustible de una pila seca o un acumulador?

111. ¿El tamaño físico de una celda comercial gobierna el potencial que genera? ¿Cómo le afecta el tamaño?

112. ¿Por qué el potencial de electrodo de un electrodo de estándar hidrógeno (EH) es 0.0000 volts?

113. ¿Qué compuesto se produce mediante la reacción química que ocurre en una celda de combustible de hidrógeno-oxígeno?

114. ¿Qué metal de uso común forma una capa superficial de óxido transparente y dura que protege al metal de la mayoría de los agentes corrosivos en el ambiente y por consiguiente inhibe la corrosión?

115. En una celda voltaica con la reacción

$$Pb(s) + Sn^{2+}(ac) \longrightarrow Pb^{2+}(ac) + Sn(s)$$

¿cuál será la relación de las concentraciones de plomo y estaño cuando $E_{celda} = 0$?

Ejercicios mixtos

116. Considere la siguiente celda electroquímica representada por $Mg(s)\,|\,Mg^{2+}\,||\,Fe^{3+}\,|\,Fe(s)$. *a*) Escriba las semirreacciones y la ecuación global de celda. *b*) El potencial estándar de reducción del par $Fe^{3+}/Fe(s)$ es de -0.036 V a 25 °C. Determine el potencial estándar de la reacción. *c*) Determine *E* de celda cuando la concentración de Fe^{3+} es de 10.0 mol/L y la del Mg^{2+} de 1.00×10^{-3} mol/L. *d*) Si de esta celda se va a extraer una corriente de 150 mA durante 20.0 min, ¿cuál es el cambio mínimo de masa del electrodo de magnesio?

117. Una muestra de Al_2O_3 disuelta en un baño de fluoruro fundido se somete a electrólisis usando una corriente de 1.20 A. *a*) ¿Cuál es la tasa de producción de Al en g/h? *b*) El oxígeno que se libera en el electrodo positivo de carbón reacciona con el carbono para formar CO_2. ¿Qué masa de CO_2 se produce por hora?

118. ▲ La "vida" de cierta celda voltaica queda limitada por la cantidad de Cu^{2+} en solución de que se dispone para reducirse. Si la celda contiene 30.0 mL de $CuSO_4$ 0.165 *M*, ¿cuál es la máxima cantidad de energía eléctrica que podría generar esta celda?

119. Una barra de magnesio de 6.0 kg se une a un tubo de hierro colocado bajo tierra para protegerlo de la corrosión. Entre la barra y el tubo fluye una corriente promedio de 0.025 A. *a*) ¿Qué reacción ocurre en la superficie de la barra? ¿Del tubo? ¿En qué dirección fluyen los electrones? *b*) ¿Cuántos años se necesitan para que la barra de magnesio se consuma por completo (1 año $= 3.16 \times 10^7$ s)? *c*) ¿Qué reacción(es) ocurrirá(n) si la barra no se cambia luego del tiempo calculado en el inciso *b*)?

120. *a*) Calcule la relación de concentración de iones Mn^{2+} y Fe^{2+} que se necesita para construir una celda voltaica de 1.45 volts. Los electrodos son de manganeso y hierro sólidos. *b*) Dibuje esta celda voltaica. Indique cuál electrodo es el ánodo y cuál el cátodo, así como la dirección del flujo de electrones.

121. *a*) Calcule la relación de concentración de iones Mg^{2+} y Cu^{2+} que se necesita para construir una celda voltaica de 2.69 volts. Los electrodos son de magnesio y cobre sólidos. *b*) Dibuje esta celda voltaica. Indique cuál electrodo es el ánodo y cuál el cátodo, así como la dirección del flujo de electrones.

122. La obtención de uranio metálico a partir de una mena de dióxido de uranio purificado se lleva a cabo en las dos etapas siguientes:

$$UO_2(s) + 4HF(g) \longrightarrow UF_4(s) + 2H_2O(\ell)$$

$$UF_4(s) + 2Mg(s) \xrightarrow{\text{calor}} U(s) + 2MgF_2(s)$$

¿Cuál es el número de oxidación del U en *a*) el UO_2, *b*) UF_4 y *c*) U? Identifique *d*) el agente reductor y *e*) la sustancia que se reduce. *f*) ¿Qué corriente puede generarse en la segunda reacción si 0.500 g de UF_4 reacciona cada minuto? *g*) ¿Qué volumen de HF(g) a 25 °C y 10.0 atm se requieren para producir 0.500 g de U? *h*) ¿Sería suficiente 0.500 g de Mg para producir 0.500 g de U?

123. ¿Qué especie de cada par es el agente oxidante más fuerte? *a*) H^+ o Cl_2, *b*) Zn^{2+} o Se en contacto con una solución ácida. *c*) $Cr_2O_7^{2-}$ o Br_2 en solución ácida.

124. *a*) Describa el proceso de electrodeposición. *b*) Dibuje y señale las partes de un aparato que un joyero necesita para electrodepositar plata en artículos de joyería. *c*) Un joyero compra plata de alta pureza para usarla como ánodo en una operación de electrodeposición. ¿Hizo una compra razonable? ¿Por qué?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

125. La misma cantidad de carga eléctrica que sirvió para depositar 0.612 g de plata se hizo pasar por una solución de una sal de oro y produjo un depósito de 0.373 g de oro. ¿Cuál es el estado de oxidación del oro en esta sal?

Ejercicios conceptuales

126. En los acumuladores de plomo, ¿qué sustancia se produce tanto en el ánodo como en el cátodo durante la descarga?

127. ¿Qué metales que se encuentran comúnmente en las celdas voltaicas presentan problemas ambientales debido a su toxicidad?

128. El I_2 y el Br_2 se preparan con fines comerciales por oxidación de sus sales halogenadas binarias disueltas en el agua de mar y el Cl_2 se puede obtener por electrólisis de soluciones acuosas de NaCl. ¿Por qué no es posible preparar F_2 por electrólisis de una solución acuosa de NaF?

129. El electrochapado puede efectuarse mediante el empleo de una fuente de corriente directa (cd). *a*) ¿Por qué no puede utilizarse corriente alterna (ca)? *b*) ¿Qué sucedería si se usara corriente alterna en la electrodeposición?

130. La figura 21.5 es un diagrama esquemático de la celda electrolítica que se utiliza para separar las impurezas del cobre; éstas son, zinc, hierro, plata, oro y platino. ¿Puede este proceso utilizarse para separar los metales que quedaron después de haber sacado el cobre? Explique.

131. Se monta una celda de zinc-cobre como la que se muestra en la figura 21.6, salvo que en vez de puente salino se usa un alambre de platino inerte. ¿Esta celda podrá seguir generando un potencial?

Construyendo su conocimiento

132. Se requiere una celda electroquímica en las reacciones hidrógeno y oxígeno para formar agua. *a*) Mediante los potenciales estándar de reducción de los pares que se proporcionan, determine qué combinación de semirreacciones genera el máximo potencial de salida:
$E^0 = -0.828$ V de $H_2O(\ell)/H_2(g), OH^-$
$E^0 = 0.0000$ V de $H^+/H_2(g)$
$E^0 = 1.229$ V de $O_2(g),H^+/H_2O(\ell)$
$E^0 = 0.401$ V de $O_2(g),H_2O(\ell)/OH^-$
b) Escriba la ecuación balanceada de la reacción global en *a*).

133. *a*) Dados los valores de E^0 siguientes a 25 °C, calcule el K_{ps} del sulfuro de cadmio, CdS.

$$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s) \qquad E^0 = -0.403 \text{ V}$$
$$CdS(s) + 2e^- \longrightarrow Cd(s) + S^{2-}(ac) \qquad E^0 = -1.21 \text{ V}$$

b) Evalúe ΔG^0 a 25 °C para el proceso

$$CdS(s) \rightleftharpoons Cd^{2+}(ac) + S^{2-}(ac)$$

134. Consulte una tabla de potenciales de reducción. *a*) Calcule el K_{ps} del AgBr(s). *b*) Calcule ΔG^0 de la reacción

$$AgBr(s) \rightleftharpoons Ag^+(ac) + Br^-(ac)$$

135. ▲ En condiciones de estado estándar, la reacción siguiente no es espontánea:

$$Br^- + 2MnO_4^- + H_2O(\ell) \longrightarrow BrO_3^- + 2MnO_2(s) + 2OH^- \qquad E^0 = -0.022 \text{ V}$$

Las condiciones de reacción se ajustan de modo que $E = 120$ V haciendo que $[Br^-] = [MnO_4^-] = 1.60$ mol/L y $[BrO_3^-] = 0.60$ mol/L. *a*) ¿Cuál es la concentración de iones hidróxido de esta celda? *b*) ¿Cuál es el pH de la solución de la celda?

136. Demuestre con cálculos que la reducción del Al^{3+} a Al(s) es de $E^0 = -1.662$ V, sin importar si la ecuación de la reacción se escribe

i) $\frac{1}{3}Al^{3+} + e^- \longrightarrow \frac{1}{3}Al(s) \qquad \Delta G^0 = 160.4$ kJ/mol
o
ii) $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al(s) \qquad \Delta G^0 = 481.2$ kJ/mol

137. Se quiere llenar un globo con H_2 a una presión de 1.10 atm y una temperatura de 25 °C. Una vez lleno, el volumen del globo es de 750 mL. ¿Cuánto tiempo debe hacerse pasar una corriente de 2.75 A por una celda para producir esta cantidad de H_2 por electrólisis de agua?

138. En la electrólisis del agua con electrodos de cobre (o con muchos otros metales comunes), la cantidad de $O_2(g)$ que se produce es menor que cuando se usan electrodos de Pt. La cantidad de H_2 que se forma es igual con otros materiales que se usen como electrodo. Explique.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

139. Busque información en internet sobre electrodos selectivos de iones. Haga una lista de cinco aplicaciones de electrodos selectivos de iones.

140. Utilice un libro de consulta o consulte internet y busque una tabla de potenciales de reducción. Haga una lista de cinco semirreacciones que no estén en el apéndice J y escriba el potencial de cada una.

141. Consulte internet y busque información sobre microsondas de pH. ¿Qué profundidad de inmersión en milímetros requieren las sondas más pequeñas de las que encontró información?

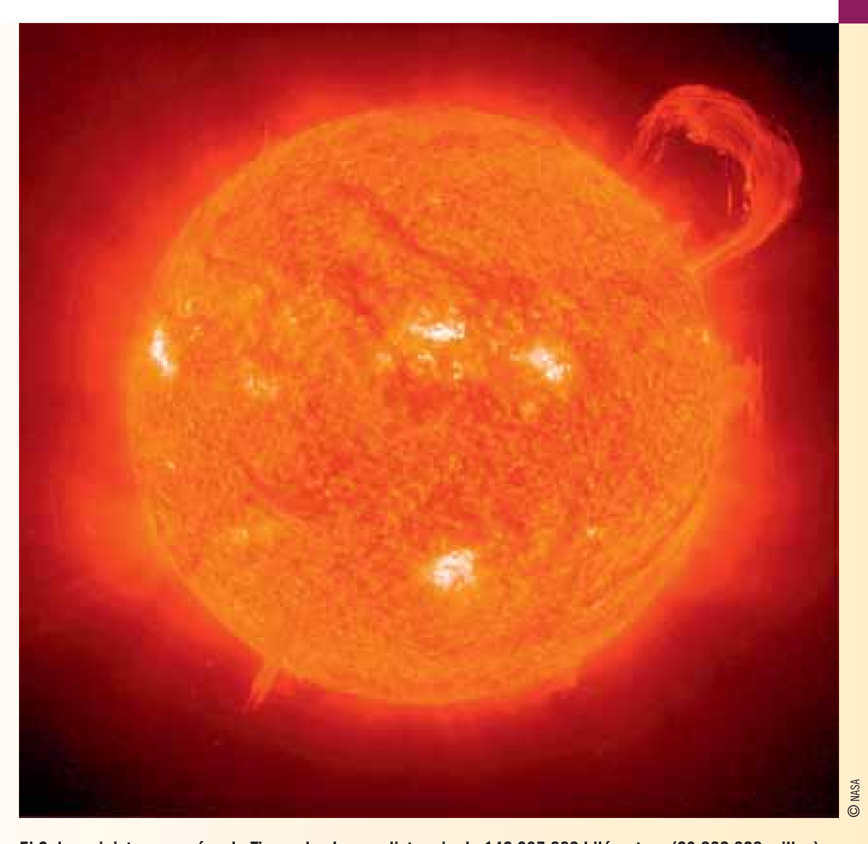
142. El salón de belleza de Farrah Day promociona la remoción de cabello indeseado mediante "electrólisis galvánica". En esta técnica, se utiliza una fuente de energía para aplicar una corriente eléctrica al folículo piloso mediante la utilización de una sonda minúscula (electrodo), esto genera sosa cáustica, NaOH, a partir de la humedad y sales corporales, lo cual destruye el tejido. *a*)¿Por qué está mal empleado el nombre "electrólisis galvánica"? *b*) Podría nombrar de una manera más precisa el tipo de electrólisis involucrada en este caso *c*) ¿Cuál de las celdas sobre las cuales se habló en este capítulo describe las reacciones electroquímicas que ocurren aquí? Calcule la E^0_{celda} de este proceso.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Química nuclear

22



© NASA

El Sol suministra energía a la Tierra desde una distancia de 149 637 000 kilómetros (93 000 000 millas). Al igual que otras estrellas, es un reactor gigante de fusión nuclear. Mucha de su energía proviene de la fusión de deuterio, $^{2}_{1}H$, en la que se forma $^{4}_{2}He$.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir la composición del núcleo
- Describir las relaciones entre la proporción neutrones-protones y la estabilidad nuclear
- Decir qué se entiende por banda de estabilidad
- Calcular la deficiencia de masa y la energía de enlace nuclear
- Describir los tipos de emisión de radiación que tienen lugar cuando los núcleos experimentan decaimiento radiactivo
- Escribir y balancear ecuaciones que describen reacciones nucleares
- Predecir los distintos tipos de reacciones nucleares que experimentan los núcleos dependiendo de su posición respecto de la banda de estabilidad
- Describir los métodos de detección de radiación
- Entender el significado de la vida media de los elementos radiactivos
- Efectuar cálculos asociados con el decaimiento radiactivo
- Interpretar las series de decaimiento
- Mencionar algunos usos de los radionúclidos, incluido el uso de elementos radiactivos para fechar objetos
- Describir algunas reacciones nucleares inducidas por bombardeo de núcleos con partículas
- Mencionar algunos aspectos de la fisión nuclear y algunas de sus aplicaciones, incluidos los reactores nucleares
- Mencionar algunos aspectos de la fusión nuclear y algunas expectativas y obstáculos para su uso en la generación de energía

Las propiedades químicas son determinadas por la distribución de electrones y sólo son influenciadas indirectamente por los núcleos atómicos. Hasta el momento se han estudiado las reacciones químicas ordinarias y, por ello, se ha puesto atención en la configuración electrónica. Las **reacciones nucleares** comprenden cambios en la composición de los núcleos; estos procesos extraordinarios suelen venir acompañados de un desprendimiento de cantidades enormes de energía y de la trasmutación de los elementos. A continuación se mencionan algunas diferencias entre las reacciones nucleares y las reacciones químicas ordinarias.

Reacción nuclear	Reacción química ordinaria
1. Los elementos pueden convertirse en otros elementos.	1. No se forman nuevos elementos.
2. Intervienen las partículas que forman el núcleo.	2. Sólo participan electrones.
3. Se absorben o se desprenden cantidades enormes de energía.	3. Se absorben o se desprenden cantidades de energía relativamente pequeñas.
4. No influyen factores externos en la velocidad de reacción.	4. La velocidad de reacción depende de factores como concentración, temperatura, catalizadores y presión.

Los alquimistas del Medioevo invirtieron mucho tiempo tratando de convertir otros metales en oro, sin lograr su cometido. Años de fracasos y la aceptación de la teoría atómica de Dalton a principios del siglo XIX llevaron a los científicos a convencerse de que un elemento no podía convertirse a otro. No fue sino hasta 1896 que Henry Becquerel descubrió los “rayos radiactivos” (**radiactividad** *natural*) provenientes de un compuesto de uranio. Mediante el estudio de estos rayos, Ernest Rutherford demostró, sin lugar a dudas, que los átomos de un elemento podían convertirse en átomos de otros elementos a través de desintegraciones nucleares espontáneas. Muchos años después se demostró que las reacciones nucleares iniciadas por bombardeo de núcleos con partículas subatómicas aceleradas o con otros núcleos también pueden causar la transformación de un elemento en otro, junto con un desprendimiento de radiación (*radiactividad inducida*).

El descubrimiento de Becquerel llevó a otros investigadores, entre ellos Marie y Pierre Curie, a descubrir y estudiar nuevos elementos radiactivos. En la actualidad, muchos elementos radiactivos, o **radioisótopos**, tienen usos médicos, agrícolas e industriales importantes.

▶ En el capítulo 4, el átomo de un isótopo en particular se representó mediante su *símbolo como núclido*. Los radioisótopos suelen recibir el nombre de **radionúclidos**.

La **fisión nuclear** es la fragmentación de un núcleo pesado en núcleos más ligeros; la **fusión nuclear** es la combinación de núcleos ligeros para formar un núcleo más pesado. Cuando estos procesos ocurren se liberan grandes cantidades de energía y podrían satisfacer una parte muy importante de la demanda de energía en el futuro. La investigación actual aspira a superar los problemas tecnológicos asociados con el uso seguro y eficiente de reactores de fisión nuclear y con el desarrollo de reactores de fusión controlados.

Tabla 22.1 Partículas fundamentales de la materia

Partícula	Masa	Carga
Electrón (e^-)	0.00054858 uma	1−
Protón (p o p^+)	1.0073 uma	1+
Neutrón (n o n^0)	1.0087 uma	ninguna

© AIP Niehls Bohr Library

Marie Sklodowska Curie (1867-1934) es la única persona a quien se ha otorgado el Premio Nobel tanto en Física como en Química. En 1903 Pierre (1859-1906) y Marie Curie y Henri Becquerel (1852-1908) compartieron el Premio Nobel de Física por el descubrimiento de la radiactividad natural. En 1911 Marie Curie también recibió el Premio Nobel de Química por su descubrimiento del radio y el polonio, y los compuestos del radio. Ella le dio el nombre de polonio en honor a su natal Polonia. La hija de Marie, Irene Joliot-Curie (1897-1956) y su esposo, Frederick Joliot (1900-1958), recibieron en 1935 el Premio Nobel de Química por la primera síntesis de un nuevo elemento radiactivo.

22.1 El núcleo

En el capítulo 4 se describieron las principales partículas subatómicas (tabla 22.1). Recuerde que los protones y neutrones juntos constituyen el núcleo y que los electrones ocupan el espacio esencialmente vacío alrededor del núcleo. El núcleo sólo constituye una fracción insignificante del volumen total de un átomo; sin embargo, casi toda la masa de un átomo reside en el núcleo. Por lo tanto, los núcleos son extremadamente densos; mediante experimentos se ha demostrado que la densidad del núcleo de todos los elementos es casi igual: 2.4×10^{14} g/cm^3.

Desde el punto de vista electrostático, resulta sorprendente que los protones con carga positiva puedan estar empaquetados en forma tan compacta. Aun así, muchos núcleos no se descomponen de manera espontánea y, por lo tanto, son muy estables. A principios del siglo xx, cuando Rutherford postuló el modelo nuclear del átomo, los científicos estaban desconcertados por tal situación. Desde entonces, los físicos han detectado muchas partículas subatómicas de vida muy corta (además de protones, electrones y neutrones) como productos de las reacciones nucleares. Se han identificado muchas más de 100 de estas partículas, y su estudio queda fuera del ámbito de un texto de química. Por otra parte, su función no se ha entendido por completo, pero por el momento se supone que dichas partículas sirven para vencer las repulsiones protón-protón y mantener unidas las partículas nucleares (**nucleones**). Al parecer, las fuerzas de atracción entre los nucleones sólo parecen tener importancia a distancias muy cortas del orden de 10^{-13} cm.

22.2 Relación neutrones-protones y estabilidad nuclear

El término "**núclido**" se usa para referirse a formas atómicas distintas de todos los elementos, y el término "isótopo" sólo se aplica a formas diferentes del mismo elemento. Casi todos los núclidos que se encuentran en la naturaleza tienen un número par de protones y un número par de neutrones; 157 de los núclidos pertenecen a esta categoría. Los núclidos con número impar tanto de protones como de neutrones son los menos comunes (sólo existen cuatro) y los que tienen combinaciones par-impar son de abundancia intermedia (tabla 22.2). Por otra parte, los núclidos con cierto "número mágico" de protones y neutrones parecen ser especialmente estables. Los núclidos con un número de protones *o* un número de neutrones *o* una suma de los dos iguales a 2, 8, 20, 28, 50, 82 o 126 poseen una estabilidad poco común; entre ellos pueden mencionarse a ${}^{4}_{2}He$, ${}^{16}_{8}O$, ${}^{42}_{20}Ca$, ${}^{88}_{38}Sr$ y ${}^{208}_{82}Pb$, lo cual sugiere un modelo de niveles energéticos (capas) semejante al modelo de configuración electrónica de capas.

La figura 22.1 es una gráfica del número de neutrones (N) en función del número de protones (Z) de los núclidos. En números atómicos bajos, los núclidos más estables tienen igual número de protones que de neutrones ($N = Z$). Arriba del número 20, los núclidos más estables poseen más neutrones que protones. Un examen cuidadoso revela una forma aproximadamente escalonada a la gráfica debido a la estabilidad de núclidos con número par de nucleones.

▶ Si se reunieran núcleos suficientes para ocupar un centímetro cúbico, ¡el peso total sería aproximadamente de 250 millones de toneladas!

▶ El símbolo del núclido de un elemento (sección 4.7) es

$${}^{A}_{Z}E$$

donde E es el símbolo químico del elemento, Z es su número atómico y A es su número de masa.

Tabla 22.2 Abundancia de los núclidos de procedencia natural

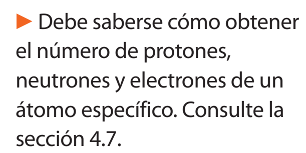
Número de protones	par	par	impar	impar
Número de neutrones	par	impar	par	impar
Número de estos núclidos	157	52	50	4

Figura 22.1 Gráfica del número de neutrones, *N*, en función del número de protones, *Z*, de los núcleos. Los núcleos estables (*puntos verdes*) ocupan un área que recibe el nombre de **banda de estabilidad**; los demás núcleos que ocupan las regiones blanca, rosa y azul son inestables y radiactivos. No existen núcleos en la gran región sombreada de gris. La mayor parte de los núcleos radiactivos inestables se encuentran fuera de la banda de estabilidad. A medida que aumenta el número atómico, se incrementa la relación *N/Z* de los núcleos estables; los núcleos inestables que se encuentran arriba de la banda de estabilidad se conocen con el nombre de núcleos con exceso de neutrones (*sombreado azul*); los que se encuentran debajo de la banda de estabilidad reciben el nombre de núcleos deficientes de neutrones (*sombreado rosa*). Los núcleos inestables (radiactivos) decaen por emisión alfa, beta, de positrones o captura de electrones. Los núcleos deficientes de electrones más ligeros decaen de ordinario por emisión de positrones o captura de electrones; en cualquier caso un protón se convierte en un neutrón. Los núcleos deficientes de neutrones, más pesados por lo común, decaen por emisión alfa, lo cual hace disminuir la relación neutrones/protones. Los núcleos con exceso de neutrones decaen por emisión beta, mediante la cual un neutrón se transforma en protón. El decaimiento por emisión alfa es por mucho la forma predominante de decaimiento para núcleos con número atómico mayor de 83 (bismuto).

22.3 Estabilidad nuclear y energía de enlace

Por medios experimentales se observa que la masa de los átomos diferentes al $^{1}_{1}H$ siempre es *menor* que la suma de las masas de sus partículas componentes. Ahora podemos explicar por qué ocurre esta *deficiencia de masa*. También se sabe que la deficiencia de masa ocurre en el núcleo del átomo y no tiene nada que ver con los electrones; no obstante, *como en las tablas de masas de los isótopos se incluye a los electrones, aquí también se incluyen*.

La **deficiencia de masa, Δ*m***, de un núcleo es la diferencia entre la suma de la masa de electrones, protones y neutrones del átomo (masa calculada) y la masa real medida del átomo.


▶ Debe saberse cómo obtener el número de protones, neutrones y electrones de un átomo específico. Consulte la sección 4.7.

$$\Delta m = (\text{suma de la masa de todos los } e^-, \ p^+ \ \text{y} \ n^0) - (\text{masa real del átomo})$$

Para la mayoría de los isótopos de procedencia natural, la deficiencia de masa es aproximadamente de sólo el 0.15% o menos de la masa calculada del átomo.

Ejemplo 22.1 Deficiencia de masa

Calcule la deficiencia de masa de los átomos de cloro 35 en uma/átomo y en g/mol de átomos. La masa real de un átomo de cloro 35 es de 34.9689 uma.

Estrategia

Primero se determina el número de protones, electrones y neutrones de un átomo. A continuación se determina la masa "calculada" como la suma de la masa de estas partículas, y la deficiencia de masa es la resta de la masa real de la masa calculada; esta deficiencia suele expresarse ya sea como masa por átomo o masa por mol de átomos.

Respuesta

Cada átomo de $^{35}_{17}Cl$ tiene 17 protones, 17 electrones y $(35 - 17) = 18$ neutrones; primero se suman las masas de estas partículas.

protones:	17×1.0073 uma	$= 17.124$ uma	(masas de la tabla 22.1)
electrones:	17×0.00054858 uma	$= 0.0093$ uma	
neutrones:	18×1.0087 uma	$= 18.157$ uma	
		sum $= 35.290$ uma	⟵ masa calculada

A continuación se resta la masa real de la "masa calculada" para obtener Δm.

$$\Delta m = 35.290 \text{ uma} - 34.9689 \text{ uma} = 0.321 \text{ uma}$$

deficiencia de masa (en un átomo)

Se calculó la deficiencia de masa en uma/átomo. Recuerde (sección 4.9) que 1 gramo es 6.022×10^{23} uma. Ahora puede demostrarse que un número expresado en uma/átomo es igual al mismo número expresado en g/mol de átomos:

$$= \frac{0.321 \text{ uma}}{\text{átomo}} \times \frac{1 \text{ g}}{6.022 \times 10^{23} \text{ uma}} \times \frac{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos}}{1 \text{ mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}}$$

$$= 0.321 \text{ g/mol o átomos de } ^{35}\text{Cl}$$

⟵ (*deficiencia* de masa en una mol de átomos de Cl)

Ahora debe resolver los ejercicios 14a y 16a, b.

¿Qué sucedió con la masa que representa la deficiencia de masa? En 1905 Einstein propuso la teoría de la relatividad, en la que estableció que materia y energía son equivalentes. Un corolario obvio es que la materia puede transformarse en energía, y la energía, en materia. La transformación de la materia en energía tiene lugar en el Sol y otras estrellas. Esto sucedió en la Tierra cuando se logró la fisión nuclear controlada en 1939 (sección 22.14). La transformación inversa, energía en materia, no se ha logrado a gran escala. La ecuación de Einstein, que aparece en el capítulo 1, es $E = mc^2$: E representa la cantidad de energía que se libera, m es la masa de materia que se convierte en energía y c es la velocidad de la luz en el vacío: 2.997925×10^8 m/s (que por lo común se redondea a 3.00×10^8 m/s).

Una deficiencia de masa representa la cantidad de materia que podría convertirse en energía y liberarse si el núcleo se formara inicialmente a partir de protones y neutrones por separado. Esta energía es la **energía de enlace nuclear (*EE*)**, la cual aporta la potente fuerza de corto alcance que mantiene unidas a las partículas nucleares (protones y neutrones) en un volumen muy pequeño.

La relación de Einstein puede expresarse también como

$$EE = (\Delta m)c^2$$

De manera específica, si 1 mol de núcleos de ^{35}Cl se formara a partir de 17 moles de protones y 18 moles de neutrones, la mol de núcleos resultante pesaría 0.321 gramos menos que el conjunto original de protones y neutrones (ejemplo 22.1).

La energía de enlace nuclear puede expresarse en muchas unidades distintas, entre ellas kilojoule/mol de átomos, kilojoule/gramo de átomos y megaelectrón volt/nucleón. Algunas equivalencias de utilidad son

$$1 \text{ megaelectrón volt (MeV)} = 1 \text{ millón de electrón volts} = 1.60 \times 10^{-13} \text{ J}$$
$$1 \text{ joule (J)} = 1 \text{ kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2$$

▶ La abreviación "M" representa al prefijo "mega", que significa 10^6 o "millón" (tabla 1.6).

Se utilizará el valor de Δm de los átomos de ^{35}Cl para calcular su energía de enlace nuclear.

Ejemplo 22.2 Energía de enlace nuclear

Calcule la energía de enlace nuclear del ^{35}Cl en *a*) kilojoules por mol de átomos de Cl, *b*) kilojoules por gramo de átomos de Cl y *c*) megaelectrón volts por nucleón.

Estrategia

La deficiencia de masa que se calculó en el ejemplo 22.1 se relaciona con la energía de enlace mediante la ecuación de Einstein.

Respuesta

La deficiencia de masa es de 0.321 g/mol = 3.21×10^{-4} kg/mol.

a)
$$EE = (\Delta m)c^2 = \frac{3.21 \times 10^{-4} \text{ kg}}{\text{mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}} \times (3.00 \times 10^8 \text{ m/s})^2 = 2.89 \times 10^{13} \frac{\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^2}{\text{mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}}$$
$$= 2.89 \times 10^{13} \text{ J/mol de átomos de } ^{35}\text{Cl} = 2.89 \times 10^{10} \text{ kJ/mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}$$

b) Del ejemplo 22.1, la masa real del ^{35}Cl es

$$\frac{34.9689 \text{ uma}}{\text{átomos de } ^{35}\text{Cl}} \quad \text{o} \quad \frac{34.9689}{\text{mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}}$$

Esta masa se utiliza para establecer el factor de conversión que se necesita.

$$EE = \frac{2.89 \times 10^{10} \text{ kJ}}{\text{mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}}{34.9689 \text{ g de átomos de } ^{35}\text{Cl}} = 8.26 \times 10^8 \text{ kJ/g de átomos de } ^{35}\text{Cl}$$

c) El número de nucleones de *un* átomo de ^{35}Cl es de 17 protones + 18 neutrones = 35 nucleones.

$$EE = \frac{2.89 \times 10^{10} \text{ kJ}}{\text{mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}} \times \frac{1000 \text{ J}}{\text{kJ}} \times \frac{1 \text{ MeV}}{1.60 \times 10^{-13} \text{ J}} \times \frac{1 \text{ mol de átomos de } ^{35}\text{Cl}}{6.022 \times 10^{23} \text{ átomos de } ^{35}\text{Cl}} \times \frac{1 \text{ átomo de } ^{35}\text{Cl}}{35 \text{ nucleones}}$$
$$= 8.57 \text{ MeV/nucleón}$$

Ahora debe resolver los ejercicios 14 y 16.

▶ El número de masa, *A*, es igual al número de nucleones de un átomo (consulte la sección 4.7).

▶ Algunos núcleos radiactivos inestables emiten un solo protón, un solo neutrón u otras partículas subatómicas a medida que van decayendo en la dirección de mayor estabilidad. Ninguno se descompone por completo en partículas elementales.

La energía de enlace nuclear de una mol de núcleos de ^{35}Cl, 2.89×10^{13} J/mol, es una cantidad enorme de energía (suficiente para calentar 6.9×10^7 kg (≈ 76 000 toneladas) de agua de 0 °C a 100 °C. Dicho de otra manera, ésta también es la cantidad de energía que se necesitaría para separar 1 mol de núcleos de ^{35}Cl en 17 moles de protones y 18 moles de neutrones. Esto nunca se ha intentado.

La figura 22.2 es una gráfica de la energía de enlace promedio por gramo de núcleos en función del número de masa. En esta gráfica se muestra que la energía de enlace nuclear (por gramo) aumenta con rapidez con el incremento del número de masa, llega a un máximo de una masa alrededor del número 50 y luego disminuye con lentitud. Los núcleos que poseen la energía de enlace más alta (números de masa de 40 a 150) son los más estables. Se requieren cantidades de energía enormes para separar estos núcleos en sus protones y neutrones componentes. A pesar de que estos núcleos son los más estables, *todos* los núcleos son estables con

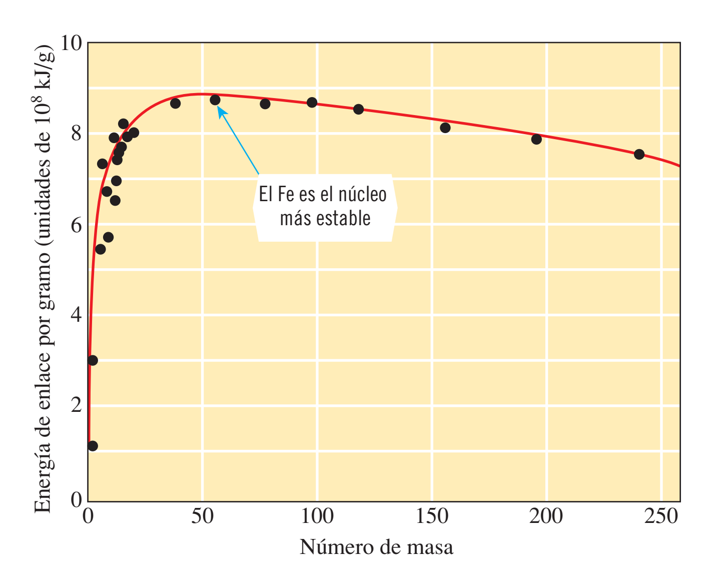


Figura 22.2 Gráfica de la energía de enlace por gramo en función del número de masa. Los núcleos muy ligeros y los núcleos más pesados son relativamente inestables.

respecto de su descomposición completa en protones y neutrones debido a que todos los núcleos (salvo el ^{1}H) tienen deficiencia de masa. En otras palabras, el equivalente de energía a la pérdida de masa representa una fuerza asociativa que está presente en todos los núcleos, excepto en el ^{1}H. Esta energía debe superarse para separar por completo las partículas subatómicas de los núcleos.

22.4 Decaimiento radiactivo

Los núcleos cuya relación neutrones-protones queda fuera de la región estable experimentan decaimiento radiactivo espontáneo por emisión de una o más partículas o radiación electromagnética, o ambas. El tipo de decaimiento que ocurre de ordinario depende de si el núcleo se encuentra arriba, abajo o a la derecha de la banda de estabilidad (véase la figura 22.1). En la tabla 22.3 se ofrece un compendio de los tipos de **radiación** comunes que se emiten en los procesos de decaimiento.

Las partículas pueden ser emitidas cνon diferentes energías cinéticas. Por otra parte, en el decaimiento radiactivo es común que quede un núcleo en estado excitado (alta energía). En esta situación, al decaimiento le sigue una emisión de rayos gamma.

$$\text{(núcleo excitado)} \longrightarrow {}^{A}_{Z}E^{*} \longrightarrow {}^{A}_{Z}E + {}^{0}_{0}\gamma$$

La frecuencia de la **radiación gamma** ($h\nu$) es igual a la diferencia de energía entre los estados nuclear excitado y fundamental. Ésta se asemeja a la emisión de radiación electromagnética de baja energía que tiene lugar cuando un átomo en su estado electrónico excitado regresa a su estado fundamental (consulte la sección 4.13). Los estudios de las energías de los rayos gamma sugieren en forma contundente que los niveles de energía nucleares están cuantizados, al igual que lo están los niveles de energía de los electrones. Esto es una prueba más de un modelo de capas del núcleo atómico.

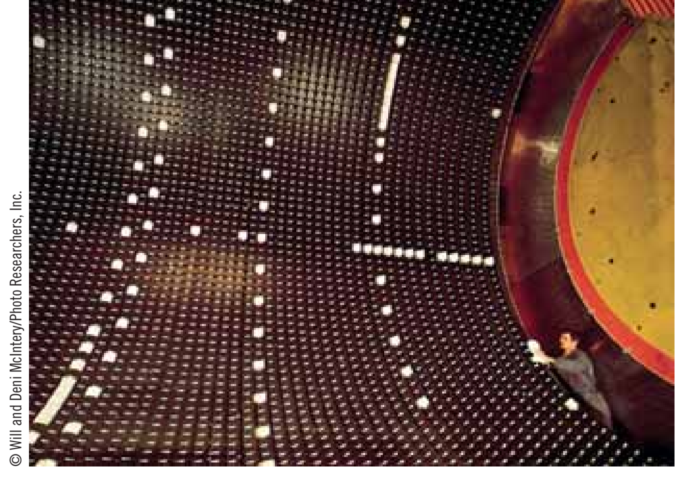
▶ Recuerde que la energía de la radiación electromagnética es $E = h\nu$, donde h es la constante de Planck y ν es la frecuencia.

El poder de penetración de partículas y rayos es proporcional a su energía. Las partículas beta y los positrones tienen un poder de penetración casi cien veces mayor que las partículas alfa más pesadas y de movimiento más lento. Las partículas beta pueden detenerse con una placa de aluminio de 0.3 cm ($\frac{1}{8}$ de pulgada) de espesor; pueden causar quemaduras graves en la piel, pero no llegan a los órganos internos. El poder de penetración de las partículas alfa es bajo y no dañan ni penetran la piel; sin embargo, por inhalación pueden dañar tejidos internos sensibles. El poder de penetración de los rayos gamma de alta energía causa daños graves tanto en la piel como en los órganos internos. Estos rayos viajan a la velocidad de la luz y pueden detenerse usando capas gruesas de concreto o de plomo.

Tabla 22.3 Tipos comunes de emisiones radiactivas

Tipo y símbolo[a]	Identidad	Masa (uma)	Carga	Velocidad	Penetración
beta (β, β^-, ${}_{-1}^{0}\beta$, ${}_{-1}^{0}e$)	electrón	0.00055	1−	≤ 90% de la velocidad de la luz	de baja a moderada, dependiendo de la energía
positrón[b] (${}_{+1}^{0}\beta$, ${}_{+1}^{0}e$)	electrón con carga positiva	0.00055	1+	≤ 90% de la velocidad de la luz	de baja a moderada, dependiendo de la energía
alfa (α, ${}_{2}^{4}\alpha$, ${}_{2}^{4}\mathrm{He}$)	núcleo de helio	4.0026	2+	≤ 10% de la velocidad de la luz	baja
protón (${}_{1}^{1}p$, ${}_{1}^{1}\mathrm{H}$)	protón, núcleo de hidrógeno	1.0073	1+	≤ 10% de la velocidad de la luz	de baja a moderada, dependiendo de la energía
neutrón (${}_{1}^{0}n$)	neutrón	1.0087	0	≤ 10% de la velocidad de la luz	muy alta
	radiación electromagnética de alta energía, como la de los rayos X	0	0	velocidad de la luz	alta

[a]El número de la parte superior izquierda del símbolo es el número de nucleones y el número de la parte inferior izquierda es el número de cargas positivas.
[b]En promedio, la existencia de un positrón es aproximadamente de un nanosegundo (1×10^{-9} segundos) antes de chocar contra un electrón y convertirse en la cantidad de energía correspondiente.



© Will and Deni McIntery/Photo Researchers, Inc.

Un técnico limpia los bloques de vidrio de plomo que forman parte del detector de partículas gigante OPAL del CERN, el Laboratorio Europeo de Física de Partículas, cerca de Ginebra, Suiza.

© Phillipe Plailly/Science Photo Library

La tecnología robótica se utiliza para manejar con seguridad muestras altamente radiactivas.

22.5 Ecuaciones de las reacciones nucleares

En las reacciones *químicas*, los átomos que forman las moléculas y iones cambian su distribución, pero la materia no se crea ni se destruye y los átomos no se transforman en otros átomos. En capítulos anteriores aprendió a escribir ecuaciones balanceadas para representar a las reacciones químicas. Estas ecuaciones deben mostrar el mismo número de átomos de cada tipo en ambos lados de la ecuación y la misma carga total en ambos lados de la ecuación. En una reacción nuclear tiene lugar un tipo distinto de transformación: uno en el que un protón puede convertirse en un neutrón, o un neutrón convertirse en un protón, o las partículas pueden quedar atrapadas o ser expulsadas del núcleo; sin embargo, el número total de nucleones sigue siendo igual, lo cual conduce a dos requisitos de la ecuación de una reacción nuclear:

1. La suma de los números de masa (el superíndice izquierdo del símbolo del núclido) de los reactivos debe ser igual a la suma de los números de masa de los productos; con esto se conserva el balance de masa.

2. La suma de los números atómicos (el subíndice izquierdo del símbolo del núclido) de los reactivos debe ser igual a la suma de los números atómicos de los productos; con esto se conserva el balance de carga.

Como en estas ecuaciones sólo se trata de describir los cambios en el núcleo, por lo general no incluyen a las cargas iónicas (las cuales se deben a los cambios de distribución de los electrones). En las secciones siguientes se verán muchos ejemplos de ecuaciones de reacciones nucleares. En algunas de éstas, la verificación del balance de masa y del balance de carga se ejemplifica al margen.

22.6 Núcleos con exceso de neutrones (arriba de la banda de estabilidad)

Los núcleos en esta región poseen una relación demasiado elevada de neutrones a protones, los cuales experimentan un decaimiento que hace *disminuir* esta proporción. El decaimiento más común es la **emisión beta**. Una **partícula beta** es un electrón que sale expulsado *del núcleo* cuando un neutrón se convierte en protón.

$$^{1}_{0}n \longrightarrow \, ^{1}_{1}p + \, ^{0}_{-1}\beta$$

Por lo tanto, una emisión beta produce un incremento de uno en el número de protones (el número atómico) y una disminución de uno del número de neutrones, sin cambio del número de masa. Dos ejemplos de emisión de partículas beta son

$$^{228}_{88}\text{Ra} \longrightarrow \, ^{228}_{89}\text{Ac} + \, ^{0}_{-1}\beta \qquad \text{y} \qquad ^{14}_{6}\text{C} \longrightarrow \, ^{14}_{7}\text{N} + \, ^{0}_{-1}\beta$$

▶ En la emisión beta del $^{228}_{88}$Ra: el balance de masa es (superíndices):

$$228 \longrightarrow 228 + 0$$

y el balance de carga es (subíndices):

$$88 \longrightarrow 89 + (-1) = 88$$

La suma de los números de masa de cada miembro de la primera ecuación es de 228, y la suma de los números atómicos de cada miembro es de 88. Las sumas correspondientes a la segunda ecuación son 14 y 6, respectivamente.

22.7 Núcleos deficientes de neutrones (debajo de la banda de estabilidad)

La **emisión de positrones** o la **captura de electrones** (captura *K*) son dos tipos de decaimiento de los núcleos que están debajo de la banda de estabilidad. La emisión de positrones es la que se presenta comúnmente en los núcleos artificialmente radiactivos de los elementos más ligeros. La captura de electrones ocurre con más frecuencia en los elementos más pesados.

Un **positrón** posee la masa de un electrón, pero tiene carga positiva. Cuando los protones se convierten en neutrones hay emisión de positrones.

$$^{1}_{1}p \longrightarrow \, ^{1}_{0}n + \, ^{0}_{+1}\beta$$

Así, la emisión de positrones resulta en una *disminución* de una unidad en el número atómico y un *aumento* de una unidad en el número de neutrones, *sin cambio alguno* del número de masa.

$$^{38}_{19}\text{K} \longrightarrow \, ^{38}_{18}\text{Ar} + \, ^{0}_{+1}\beta \qquad \text{y} \qquad ^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow \, ^{15}_{7}\text{N} + \, ^{0}_{+1}\beta$$

▶ Emisión positrónica del $^{38}_{19}$K:

masa: $38 \longrightarrow 38 + 0$

carga: $19 \longrightarrow 18 + 1 = 19$

El mismo efecto puede efectuarse mediante la captura de electrones (captura *K*), en la cual el núcleo captura un electrón de la capa *K* ($n = 1$). Este proceso es muy diferente de aquel donde un átomo gana un electrón para formar un ion.

$$^{106}_{47}\text{Ag} + \, ^{0}_{-1}e \longrightarrow \, ^{106}_{46}\text{Pd} \qquad \text{y} \qquad ^{37}_{18}\text{Ar} + \, ^{0}_{-1}e \longrightarrow \, ^{37}_{17}\text{Cl}$$

▶ En la captura de electrones del $^{37}_{18}$Ar:

masa: $37 + 0 \longrightarrow 37$

carga: $18 + (-1) \longrightarrow 17$

Algunos núclidos, como el $^{22}_{11}$Na, experimentan tanto captura de electrones como emisión de positrones.

$$^{22}_{11}\text{Na} + \, ^{0}_{-1}e \longrightarrow \, ^{22}_{10}\text{Ne}\ (3\%) \qquad \text{y} \qquad ^{22}_{11}\text{Na} \longrightarrow \, ^{22}_{10}\text{Ne} + \, ^{0}_{+1}\beta\ (97\%)$$

Algunos de los núcleos deficientes de neutrones, en especial los más pesados, *incrementan* su relación neutrones-protones por medio de **emisión alfa**. Las **partículas alfa** son núcleos de helio, $^{4}_{2}$He, los cuales se componen de dos protones y dos neutrones. Las partículas alfa llevan

▶ En la emisión α del $^{204}_{82}Pb$:

masa: 204 ⟶ 200 + 4 = 204

carga: 82 ⟶ 80 + 2 = 82

carga positiva doble, pero su carga no suele mostrarse en las reacciones nucleares. La emisión alfa también da como resultado un incremento de la relación neutrones a protones. Un ejemplo es la emisión alfa del plomo 204.

$$^{204}_{82}\text{Pb} \longrightarrow {}^{200}_{80}\text{Hg} + {}^{4}_{2}\alpha$$

22.8 Núcleos con número atómico mayor que 83

▶ El único núclido estable con número atómico 83 es el $^{209}_{83}Bi$.

Todos los núclidos con número atómico mayor que 83 están más allá de la banda de estabilidad y son radiactivos. Muchos de estos decaen por emisión alfa.

$$^{226}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{222}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha \quad \text{y} \quad {}^{210}_{84}\text{Po} \longrightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^{4}_{2}\alpha$$

En 1902 Rutherford y Soddy fueron los primeros en informar sobre el decaimiento del radio 226; fue también la primera trasmutación de un elemento que se observó. Unos cuantos núcleos pesados también decaen por emisión beta, emisión positrónica y captura de electrones.

▶ En la fisión del $^{252}_{98}Cf$:

masa: 252 ⟶ 142 + 106 + 4(1) = 252

carga: 98 ⟶ 56 + 42 + 4(0) = 98

Algunos isótopos del uranio ($Z = 92$) y elementos de número atómico mayor, los **elementos transuránicos**, también decaen por fisión nuclear espontánea. En este proceso, un núclido pesado se fragmenta para dar núclidos de masa intermedia y emite neutrones.

$$^{252}_{98}\text{Cf} \longrightarrow {}^{142}_{56}\text{Ba} + {}^{106}_{42}\text{Mo} + 4\,{}^{1}_{0}n$$

Ejemplo 22.3 Ecuaciones de reacciones de decaimiento nuclear

Escriba la ecuación balanceada de los procesos de decaimiento radiactivo siguientes.

a) El ^{45}Ti decae por emisión positrónica.
b) El ^{81}Kr decae por captura de electrones.
c) El ^{105}Ru decae por emisión beta.
d) El ^{223}Ra decae por emisión alfa.

Estrategia

De cada proceso, escriba, el símbolo del núclido reactivo y de la partícula que se captura (como reactivo) o que se emite (como producto). A continuación efectúe el balance de masa y el balance de carga para escribir el superíndice y subíndice del núclido producto. Se determina el símbolo atómico del núclido producto a partir de su número atómico (el subíndice).

Respuesta

Se representa el núclido producto desconocido como $^{y}_{x}X$.

a) El Ti (numero atómico 22) emite un positrón ($^{0}_{+1}\beta$ o $^{0}_{+1}e$)

$$^{45}_{22}\text{Ti} \longrightarrow {}^{y}_{x}\text{X} + {}^{0}_{+1}\beta$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{balance de masa:} & 45 = y + 0;\ y = 45 \\ \text{balance de carga:} & 22 = x + 1;\ x = 21\end{array}\right\} \Rightarrow {}^{45}_{21}\text{X}$$

El elemento con número atómico 21 es el escandio, Sc, de modo que la ecuación completa es

$$^{45}_{22}\text{Ti} \longrightarrow {}^{45}_{21}\text{Sc} + {}^{0}_{+1}\beta$$

b) El Kr (número atómico 36) captura un electrón ($^{0}_{-1}e$)

$$^{81}_{36}\text{Kr} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{y}_{x}\text{X}$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{balance de masa:} & 81 + 0 = y;\ y = 81 \\ \text{balance de carga:} & 36 - 1 = x;\ x = 35\end{array}\right\} \Rightarrow {}^{81}_{35}\text{X}$$

El elemento con número atómico 35 es el bromo, Br, de modo que la ecuación completa es

$$^{81}_{36}\text{Kr} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{81}_{35}\text{Br}$$

c) El Ru (número atómico 44) emite una partícula beta ($_{-1}^{0}\beta_1$ o $_{-1}^{0}e$) o

$$^{104}_{44}\text{Ru} \longrightarrow {}^{y}_{x}\text{X} + {}^{0}_{-1}\beta$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{balance de masa:} & 104 = y + 0;\ y = 104 \\ \text{balance de carga:} & 44 = x - 1;\ x = \ \ 45\end{array}\right\} \Rightarrow {}^{104}_{45}\text{X}$$

El elemento con número atómico 45 es el rodio, Rh, de modo que la ecuación completa es

$$^{104}_{44}\text{Ru} \longrightarrow {}^{104}_{45}\text{Rh} + {}^{0}_{-1}\beta$$

d) El radio (número atómico 88) emite una partícula alfa ($^{4}_{2}\alpha$)

$$^{223}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{y}_{x}\text{X} + {}^{4}_{2}\alpha$$

$$\left.\begin{array}{ll}\text{balance de masa:} & 223 = y + 4;\ y = 219 \\ \text{balance de carga:} & 88 = x + 2;\ x = \ \ 86\end{array}\right\} \Rightarrow {}^{219}_{86}\text{X}$$

El elemento con número atómico 86 es el radón, Rn, de modo que la ecuación completa es

$$^{223}_{88}\text{Ra} \longrightarrow {}^{219}_{86}\text{Rn} + {}^{4}_{2}\alpha$$

Ahora debe resolver los ejercicios 34 y 35.

22.9 Detección de la radiación

Detección fotográfica

Al igual que la luz visible, las emanaciones de las sustancias radiactivas afectan a las placas fotográficas. El descubrimiento de Becquerel de la radiactividad fue el resultado de la exposición inesperada de una de estas placas, envueltas en papel negro, a una muestra guardada cerca de un mineral que contenía uranio: sulfato de uranilo potásico. Luego de revelar y fijar la placa fotográfica, la intensidad del área expuesta tenía relación con la cantidad de radiación que había incidido en la placa. La detección cuantitativa de radiación por este método es difícil y tediosa.

Detección por fluorescencia

Las sustancias **fluorescentes** pueden absorber radiación de alta energía del tipo de los rayos gamma y luego emitir luz visible. Conforme se absorbe la radiación, los átomos que la absorben saltan a estados electrónicos excitados. Los electrones excitados regresan a su estado fundamental a través de varias transiciones, en algunas de las cuales hay emisión de luz visible. Este método puede utilizarse para la detección cuantitativa de radiación, empleando un instrumento que se conoce con el nombre de **contador de centelleo**.

Cámaras de niebla

En 1911 C. T. R. Wilson (1869-1959) diseñó la primera cámara de niebla, en la cual hay aire saturado de vapor. Las partículas que emite una sustancia radiactiva ionizan a las moléculas de aire de la cámara y el enfriamiento de ésta genera gotitas de líquido que se condensan sobre los iones. La trayectoria de las partículas puede seguirse por observación de los trazos como de niebla que se generan, y que pueden fotografiarse y estudiarse en detalle. En las figuras 22.3 y 22.4 se muestra una cámara de niebla y una foto de ella, respectivamente.

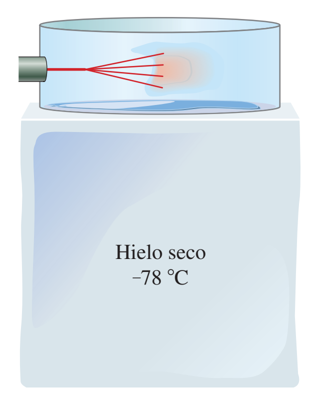
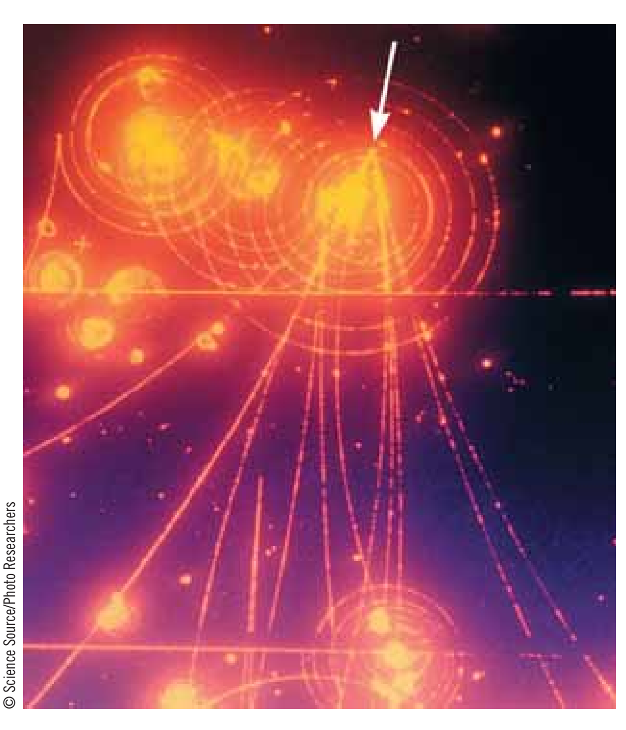


Figura 22.3 Cámara de niebla. El emisor se pega sobre un perno fijado a un tapón montado sobre la pared de la cámara. Ésta contiene algún líquido volátil en el fondo y se apoya sobre hielo seco. El aire frío que está cerca del fondo se sobresatura de vapor y, cuando una emisión se acelera a través de este vapor, se generan iones, los cuales sirven de "semillas" en torno de las cuales se condensa vapor, formando gotitas muy pequeñas o niebla.



© Science Source/Photo Researchers

Figura 22.4 Imagen a colores obtenida de una cámara de burbujas (una versión moderna de la cámara de niebla) del Centro del Acelerador Lineal de Stanford (SLAC, por su sigla en inglés) en la que se muestra la colisión entre un protón y un fotón de alta energía (radiación electromagnética). El punto de colisión se señala con una flecha; la trayectoria del fotón no se ve porque sólo las partículas con carga dejan trazos en una cámara de burbujas. Se observa la trayectoria de algunas partículas que se ramifican desde el lugar de la colisión y apuntan hacia la parte de abajo de la imagen. Las espirales estrechas que se observan en todas partes de la foto se deben a electrones cuya trayectoria se curva con intensidad a causa del campo magnético aplicado.

Contadores de ionización de gases

▶ Con el contador de Geiger-Müller sólo puede detectarse radiación β y γ. Las partículas α no pueden penetrar por las paredes o ventanas del tubo.

Un contador de ionización de gases común es el de **Geiger-Müller** (figura 22.5). La radiación entra al tubo por una ventana delgada, y pueden usarse ventanas de diferente poder de detención para admitir sólo la radiación de cierto poder de penetración.

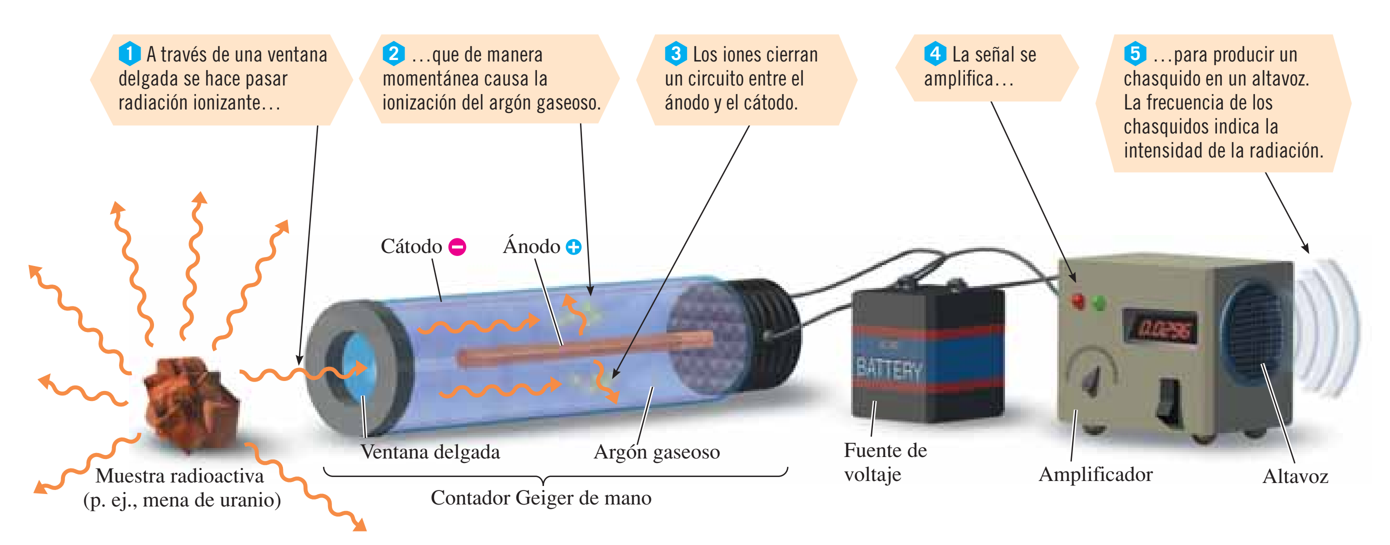


Figura 22.5 Principio de operación de un contador de ionización de gases. El alambre central tiene carga positiva y la cubierta del tubo tiene carga negativa. Cuando entra radiación por la ventana, ésta causa la ionización de uno o más átomos del gas; el alambre central atrae a los electrones y los iones positivos se dirigen hacia la cubierta, lo cual constituye un pulso de corriente eléctrica, que se amplifica y muestra con un medidor u otro tipo de lector.

22.10 Velocidad de decaimiento y vida media

Los radionúclidos tienen estabilidad diferente y decaen a velocidad distinta; algunos decaen casi por completo en una fracción de segundo, y otros, en millones de años. La velocidad de todos los decaimientos radiactivos es independiente de la temperatura y siguen una *cinética de primer orden*. En la sección 16.3 se vio que la velocidad de un proceso de primer orden es proporcional únicamente a la concentración de una sustancia. La ley de velocidad y la ecuación de velocidad integrada de un proceso de primer orden (consulte la sección 16.4) son

$$\text{velocidad de decaimiento} = k[\mathrm{A}] \qquad \text{y} \qquad \ln\left(\frac{\mathrm{A}_0}{\mathrm{A}}\right) = akt$$

Aquí A representa la cantidad del radionúclido de interés en decaimiento que queda después de un tiempo t, y A_0 es la cantidad presente al principio de la observación. La variable k es la constante de velocidad, la cual es distinta para cada radionúclido. Cada átomo decae de manera independiente de los demás, por lo que el coeficiente estequiométrico *a siempre es* de 1 para el decaimiento radiactivo. Por lo tanto, en este capítulo desechamos los cálculos y escribimos la ecuación integrada de velocidad como

▶ En el decaimiento radiactivo el coeficiente del reactivo *a siempre* es igual a 1.

$$\ln\left(\frac{\mathrm{A}_0}{\mathrm{A}}\right) = kt$$

Ya que A_0/A es una proporción, A_0 y A pueden representar a cualquier concentración molar de algún reactivo o masa de reactivo. La velocidad de las desintegraciones radiactivas sigue una cinética de primer orden, de modo que es proporcional a la cantidad de A presente; la ecuación de velocidad integrada puede escribirse en términos de N, el número de desintegraciones por unidad de tiempo:

▶ Las cantidades de A_0 y A se dan por lo común como masas (gramos, miligramos, microgramos, etcétera), pero pueden expresarse en cualquier unidad que así convenga.

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = kt$$

En química nuclear, la velocidad de decaimiento suele expresarse en términos de la **vida media, $t_{1/2}$**, del proceso. Esta es la cantidad de tiempo que se necesita para que reaccione la mitad de la muestra original. En un proceso de primer orden, $t_{1/2}$ está dado por la ecuación

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$$

A causa de la prueba de armas nucleares en la atmosfera, se introdujo el isótopo estroncio 90 en la atmosfera. Debido a la semejanza química del estroncio y del calcio, el estroncio 90 se encuentra con el Ca, en cantidades mensurables, en la leche, huesos y dientes como resultado de su presencia en alimentos y abastecimientos de agua. El estroncio 90 es un radionúclido que experimenta emisión beta con una vida media de 28 años. Puede causar leucemia, cáncer óseo y otros problemas relacionados. Si se comienza con una muestra de 16 μg de $^{90}_{38}\mathrm{Sr}$, después de una vida media de 28.8 años quedarán 8 μg. Luego de 57.6 años, quedarán 4 μg; después de 86.4 años, 2 μg, y así sucesivamente (figura 22.6).

Debido a que todo decaimiento radiactivo sigue una cinética de primer orden, una curva semejante de cualquier radionúclido muestra la misma forma de la *curva de decaimiento exponencial*. Deben pasar alrededor de diez vidas medias (288 años para el $^{90}_{38}\mathrm{Sr}$) para que cualquier radionúclido pierda el 99.9% de su radiactividad.

▶ En 1963 Estados Unidos, la Unión Soviética y el Reino Unido firmaron un tratado para prohibir la prueba de armas nucleares en la atmosfera. Desde entonces, el estroncio 90 ha ido desapareciendo del aire, agua y suelo según la curva de la figura 22.6. Este tratado ha cumplido en buena parte con su propósito hasta el presente.

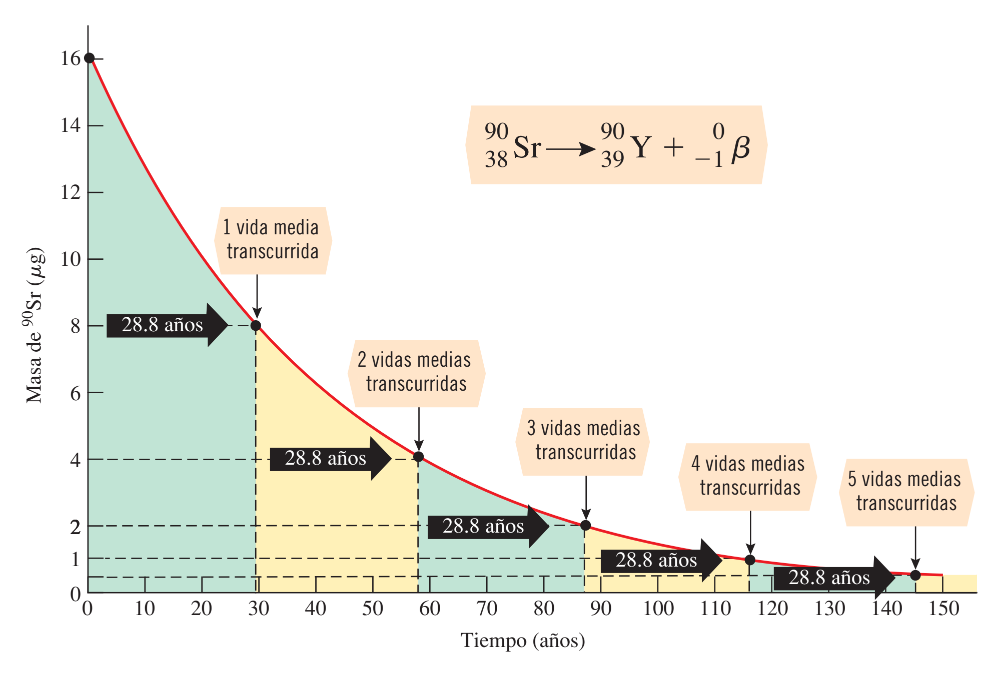


Figura 22.6 Decaimiento de una muestra de 16 μg de $^{90}_{38}Sr$, un núclido radiactivo con vida media de 28.8 años.

► Los rayos gamma destruyen tanto las células cancerosas como las normales, de modo que los haces de rayos gamma deben dirigirse lo más cerca posible sólo del tejido canceroso.

© Stan Levy/Photo Researchers, Inc.

La radiación γ del ^{60}Co se utiliza para el tratamiento de cánceres cercanos a la superficie del cuerpo.

Ejemplo 22.4 Velocidad de decaimiento radioactivo

Los "tratamientos de cobalto" que se emplean en medicina para detener ciertos tipos de cáncer dependen de la capacidad de los rayos gamma para destruir tejidos cancerosos. El cobalto 60 decae con emisión de partículas beta y rayos gamma, con una vida media de 5.27 años.

$$^{60}_{27}Co \longrightarrow ^{60}_{28}Ni + ^{0}_{-1}\beta + ^{0}_{0}\gamma$$

¿Cuánto cobalto 60 quedará de una muestra de 3.42 μg luego de 30.0 años?

Estrategia

A partir del dato de vida media, se determina el valor de la constante de velocidad específica, k. A continuación, este valor se usa en la ecuación de velocidad integrada de primer orden para calcular la cantidad de cobalto 60 que queda luego del tiempo especificado.

Respuesta

Primero se determina el valor de la constante de velocidad específica.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \text{de donde} \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5.27 \text{ a}} = 0.131 \text{ a}^{-1}$$

Ahora, este valor puede usarse para determinar la relación A_0 a A luego de 30.0 años.

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt = 0.131 \text{ y}^{-1}(30.0 \text{ a}) = 3.93$$

Tomando el antilogaritmo en ambos miembros, $\frac{A_0}{A} = 51.$

$$A_0 = 3.42 \; \mu g, \text{ de donde}$$

$$A = \frac{A_0}{51} = \frac{3.42 \; \mu g}{51} = 0.067 \; \mu g \text{ de } ^{60}_{27}Co \text{ queda luego de 30.0 años.}$$

Ahora debe resolver el ejercicio 54.

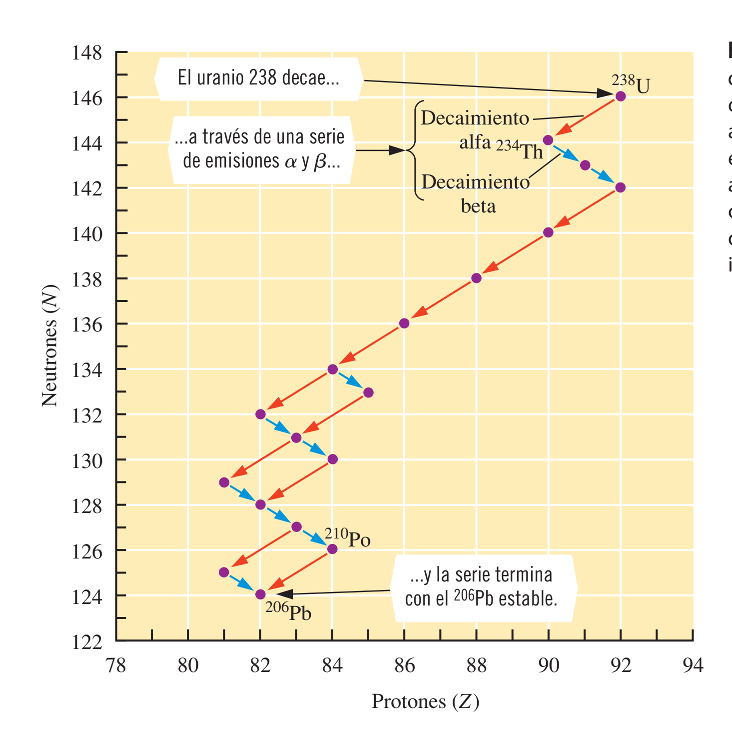


Figura 22.7 Serie de decaimiento del ^{238}U. Los pasos que tienen lugar por emisión alfa se muestran en rojo; las emisiones beta se muestran en azul. Consulte en la tabla 22.4 otra representación de ésta y de otras series de decaimiento, incluidas las vidas medias.

22.11 Series de decaimiento

Muchos de los radionúclidos no alcanzan la estabilidad nuclear con sólo una reacción nuclear. En su lugar, decaen en varios pasos; en algún paso de decaimiento en particular, el núclido en decaimiento recibe el nombre de **núclido padre** y el núclido producto se llama **núclido hijo**.

En el primer paso de una serie, el uranio 238 decae en torio 234 por emisión alfa; en el segundo paso, el torio 234 emite una partícula beta y produce protactinio 234. La serie puede resumirse como se muestra en la figura 22.7 y en la tabla 22.4*a*. La reacción *neta* de la serie del ^{238}U es

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{206}_{82}Pb + 8\,{}^{4}_{2}He + 6\,{}^{0}_{-1}\beta$$

▶ Balance de masa y carga del decaimiento de la serie del $^{238}_{92}U$:

masa: $238 \longrightarrow 206 + 8(4) + 6(0) = 238$

carga: $92 \longrightarrow 82 + 8(+2) + 6(-1) = 92$

En varios puntos de la cadena, son posibles las "ramificaciones"; esto es, dos decaimientos sucesivos pueden sustituirse por decaimientos alternativos, pero siempre llegan al mismo producto final. También existen series de decaimiento de diversa longitud si se parte de radionúclidos que se producen por medios artificiales (consulte la sección 22.13).

Se conocen unas cuantas de las series de decaimiento que tienen lugar en la naturaleza; dos comienzan con isótopos del uranio, ^{238}U y ^{235}U, y una comienza con el ^{232}Th. Las tres terminan con un isótopo estable del plomo ($Z = 82$). En la tabla 22.4, se presentan en detalle las series de desintegración de ^{238}U, ^{235}U y ^{232}Th, junto con sus vidas medias.

22.12 Usos de los radionúclidos

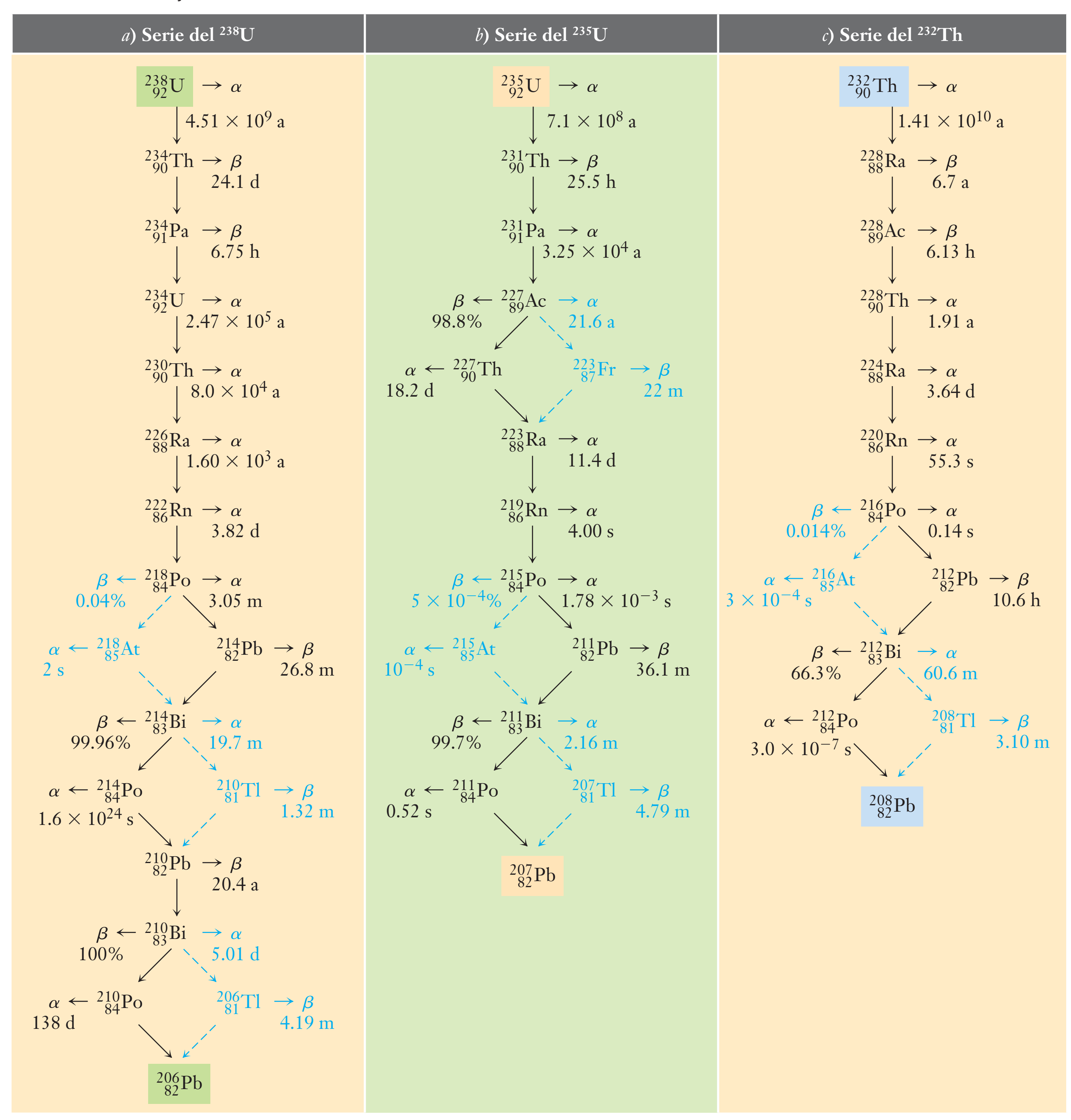
Los radionúclidos tienen aplicaciones prácticas porque decaen a velocidad conocida; en algunas aplicaciones se hace uso de la radiación que los núclidos emiten de manera continua.

Fechado radiactivo

La antigüedad de artículos de origen orgánico puede estimarse por *fechado por radiocarbono*. El radioisótopo carbono 14 se produce de manera continua en la atmosfera superior a medida que los átomos de nitrógeno capturan neutrones de los rayos cósmicos.

$$^{14}_{7}N + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{14}_{6}C + {}^{1}_{1}H$$

Tabla 22.4 Emisiones y vida media de las series naturales de decaimiento radiactivo*



*Las abreviaturas son a, años; d, días; m, minutos, y s, segundos. Las ramificaciones de decaimiento menos importantes se muestran en azul.

Los átomos de carbono 14 reaccionan con las moléculas de oxígeno para formar $^{14}CO_2$. Este proceso aporta a la atmosfera de manera continua $^{14}CO_2$ radiactivo, el cual sale de la atmosfera al consumirse en la fotosíntesis. La intensidad de los rayos cósmicos está relacionada con la actividad solar. Cuando esta actividad se mantiene constante, la cantidad de $^{14}CO_2$ en la atmosfera se conserva constante. El $^{14}CO_2$ se incorpora a los organismos vivos como lo hace el $^{12}CO_2$, de modo que cierta fracción de todos los átomos de carbono de las sustancias vivientes es de carbono 14. La vida media del decaimiento del carbono 14 es de 5730 años.

$$^{14}_{6}C \longrightarrow ^{14}_{7}N + ^{0}_{-1}\beta$$

Una vez muerta, en la planta no se sigue efectuando la fotosíntesis, así que no consume más $^{14}CO_2$. Los organismos que consumen plantas como alimento ya no lo hacen cuando mueren. En este momento comienza el decaimiento de ^{14}C del tejido muerto y sus emisiones β disminuyen con el paso del tiempo. La actividad por gramo de carbono es una medida del tiempo transcurrido desde la muerte; cuando se compara la edad de los árboles antiguos calculada a partir de la actividad del ^{14}C con la que se determina por conteo de los anillos se puede advertir que la intensidad de los rayos cósmicos ha variado un poco a través de la historia. Las edades calculadas pueden corregirse tomando en cuenta esas variaciones. La técnica de carbono 14 sólo sirve para fechar objetos con menos de 50 000 años de antigüedad. La actividad de los objetos más antiguos es demasiado pequeña y no se puede fechar con exactitud.

Para fechar objetos más antiguos se utilizan los métodos del *potasio-argón* y *uranio-plomo*. El potasio 40 decae en argón 40 con una vida media de 1300 millones de años.

$$^{40}_{19}\text{K} + {}^{0}_{-1}e \longrightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$$

Por su vida media tan larga, el potasio 40 puede usarse para fechar objetos hasta de mil millones de años de antigüedad mediante la determinación de la proporción de $^{40}_{19}\text{K}$ a $^{40}_{18}\text{Ar}$ en la muestra. El método uranio-plomo se basa en la serie de decaimiento natural del uranio 238, la cual termina con la formación del plomo 206 estable. Este método se emplea para fechar minerales que contienen uranio con una antigüedad de varios miles de millones de años debido a que la vida media de esta serie es aún más prolongada. Se supone que todo el ^{206}Pb de estos minerales proviene del ^{238}U. Debido a la vida media muy larga del $^{238}_{92}U$, 4500 millones de años, las cantidades de núcleos intermedios pueden ignorarse. En 1969, cayó en México un meteorito de 4600 millones de años. Los resultados de estudios de $^{238}U/^{206}Pb$ de dichos materiales de origen extraterrestre sugieren que nuestro sistema solar se formó desde hace varios miles de millones de años.

En 1992 excursionistas de los Alpes italianos encontraron los restos de un hombre que había estado congelado en un glaciar por aproximadamente 4000 años. Este descubrimiento fue de especial importancia debido a la inusual conservación de sus tejidos, prendas de vestir y pertenencias personales. El fechado por radiocarbono se emplea para estimar la edad de hallazgos arqueológicos de este tipo.

Ejemplo 22.5 Fechado por radiocarbono

Se encontró que un trozo de madera de una vivienda prehistórica de Nuevo México tenía carbono−14 con una actividad (por gramo de carbono) de 0.636 veces con respecto a la madera que se corta en la actualidad. Estime la antigüedad de la madera; la vida media del carbono 14 es de 5730 años.

Estrategia

Como en el ejemplo 22.4, se determina la constante de velocidad específica k a partir de la vida media que se conoce. A continuación se calcula el tiempo necesario para llegar a la fracción de la actividad original a partir de la ecuación de decaimiento de primer orden.

Respuesta

Primero se calcula la constante de velocidad específica de primer orden del ^{14}C.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \qquad \text{o} \qquad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{5730\text{ a}} = 1.21 \times 10^{-4}\text{ a}^{-1}$$

La actividad presente encontrada de ^{14}C, N (decaimientos por unidad de tiempo), es de 0.636 veces respecto de la actividad original, N_0.

$$N = 0.636\, N_0$$

Sustituyendo en la ecuación de decaimiento de primer orden

$$\ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = kt$$

$$\ln\left(\frac{N_0}{0.636\, N_0}\right) = (1.21 \times 10^{-4}\text{ a}^{-1})t$$

Se cancela N_0 y se despeja t.

$$\ln\left(\frac{1}{0.636}\right) = (1.21 \times 10^{-4}\text{ a}^{-1})t$$

$$0.452 = (1.21 \times 10^{-4}\text{ a}^{-1})t \qquad \text{o} \qquad t = 3.74 \times 10^{3}\text{ a (o 3740 a)}$$

▶ Se mantiene más del 50% de actividad, por lo que es razonable concluir que el objeto tiene menos de 5730 años de antigüedad.

Ahora debe resolver los ejercicios 58 y 62.

Ejemplo 22.6 Fechado por uranio-plomo

Se encontró que una muestra de una mena de uranio contiene 4.64 mg de ^{238}U y 1.22 mg de ^{206}Pb. Estime la antigüedad del mineral; la vida media del ^{238}U es de 4.51×10^9 años.

Estrategia

La masa original de ^{238}U es igual a la masa de ^{238}U que queda más la masa de ^{238}U que decae para dar la masa presente de ^{206}Pb. La constante específica de velocidad, k, se obtiene de la vida media conocida. A continuación se utiliza la relación ^{238}U original/^{238}U residual para calcular el tiempo transcurrido, con ayuda de la ecuación de velocidad integrada de primer orden.

Respuesta

Primero, se calcula la cantidad de ^{238}U que debe de haber decaído para producir 1.22 mg de ^{206}Pb, mediante el uso de las masas isotópicas.

$$\underline{?}\text{ mg de }^{238}\text{U} = 1.22\text{ mg de }^{206}\text{Pb} \times \frac{238\text{ mg de }^{238}\text{U}}{206\text{ mg de }^{206}\text{Pb}} = 1.41\text{ mg de }^{238}\text{U}$$

Por lo tanto, la muestra original contenía 4.64 mg + 1.41 mg = 605 mg de ^{238}U.
A continuación se evalúa la constante de (desintegración) velocidad específica, k.

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k} \quad \text{de donde} \quad k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{4.51 \times 10^9\text{ a}} = 1.54 \times 10^{-10}\text{ a}^{-1}$$

Ahora se calcula la antigüedad de la muestra, t.

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt$$

$$\ln\left(\frac{6.05\text{ mg}}{4.64\text{ mg}}\right) = (1.54 \times 10^{-10}\text{ a}^{-1})t$$

$$\ln 1.30 = (1.54 \times 10^{-10}\text{ a}^{-1})t$$

$$\frac{0.262}{1.54 \times 10^{-10}\text{ a}^{-1}} = t \qquad \text{o} \qquad t = 1.70 \times 10^9\text{ años}$$

La mena tiene una antigüedad aproximada de 1700 millones de años.

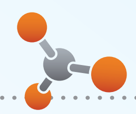
Ahora debe resolver el ejercicio 76.

Usos médicos

En el ejemplo 22.3 se describió el uso de la radiación del cobalto en tratamientos contra tumores cancerosos. Algunos otros núclidos se emplean en medicina como **marcadores radiactivos** (también llamados *radiofármacos*). Los radioisótopos de un elemento tienen las mismas propiedades químicas que los isótopos estables del mismo elemento, de modo que se emplean para "marcar" la presencia de un elemento en compuestos. Para seguir la trayectoria de un elemento en el cuerpo se puede usar un detector de radiación. Las técnicas modernas computarizadas permiten formar una imagen del área del cuerpo donde se concentra el radioisótopo. Soluciones salinas que contienen ^{24}Na pueden inyectarse en el torrente sanguíneo para seguir el flujo de la sangre y localizar obstrucciones en el sistema circulatorio. El talio 201 tiende a concentrarse en el tejido cardiaco sano, en tanto que el tecnecio 99 lo hace en el tejido cardiaco anormal. Los dos pueden usarse juntos para examinar el daño causado por una enfermedad cardiaca.

El yodo 123 se concentra en la glándula tiroides, hígado y ciertas partes del cerebro. Este radioisótopo se emplea para monitorear el bocio y otros problemas de la tiroides, así como tumores hepáticos y cerebrales. En años recientes, uno de los radioisótopos de más utilidad en

▶ Este isótopo del yodo también se emplea en el tratamiento contra el cáncer de la tiroides; debido a su absorción preferencial en la glándula tiroides, suministra radiación al sitio donde se necesita.



QUÍMICA APLICADA

La exposición doméstica al radón y su relación con el cáncer pulmonar

Gracias a las advertencias del Director General de Salud Pública de Estados Unidos impresas en las cajas de cigarros, la mayoría del público sabe que el fumar es la mayor causa de cáncer pulmonar. ¿Puede usted mencionar la segunda mayor causa? Sólo algunos acertarían a decir que se trata de un gas noble, el radón, y que tal elemento dañino se encuentra presente con toda probabilidad en su propia casa. Hay muchos isótopos inestables del radón. El villano para los humanos es el ^{222}Rn, un gas denso, inodoro e incoloro que forma parte de la cadena de decaimiento del ^{238}U (consulte la tabla 22.4). El radón es el principal contribuyente a la radiación de fondo que afecta a la población en general y la mayor fuente natural de radiación. (Otras fuentes relevantes son la radiación cósmica, en especial a gran altitud, y los procedimientos médicos.)

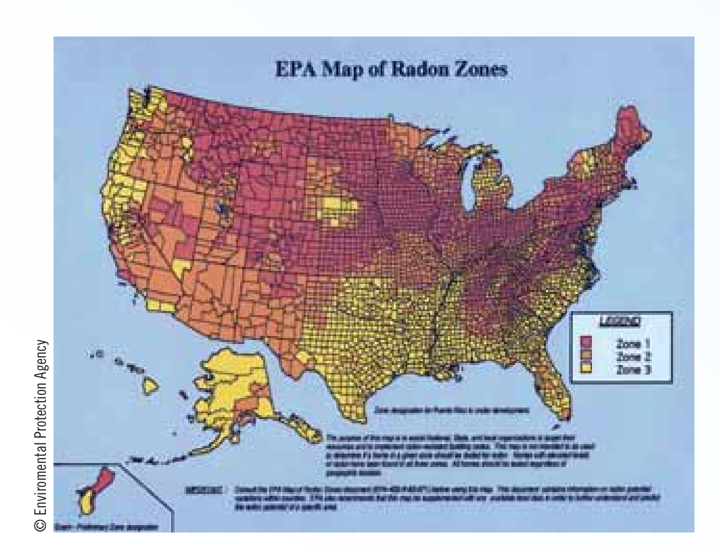
Según la Organización Mundial de la Salud, el radón es la causa del 3 al 14% de los casos de cáncer pulmonar. El Organismo de Protección Ambiental (EPA, por su sigla en inglés) considera que 21 000 casos de cáncer al año en Estados Unidos se relacionan con la exposición al radón. Los productos de decaimiento ^{218}Po y ^{214}Po causan el mayor daño al tejido pulmonar; en su sucesivo decaimiento, estos productos emiten partículas alfa que afectan al ADN del epitelio pulmonar. El riesgo es especialmente agudo para los fumadores debido a la elevada propensión de sus pulmones al cáncer.

Es probable que el decaimiento radiactivo no sea una prioridad entre los problemas del hogar, a menos que usted viva al lado de un silo de lanzamiento de misiles o de una planta nuclear. Sin embargo, las residencias particulares son los principales focos de riesgo a la salud por exposición al radón por el sólo hecho de que se pasa mucho tiempo dentro de ellas. Los elementos de la cadena de decaimiento del uranio se encuentran en la naturaleza en formaciones geológicas, por lo que se genera ^{222}Rn bajo tierra de manera continua y se eleva a través de los poros y grietas de rocas y suelos, y hacia rendijas, empalmes y brechas de los edificios sobre ellos. La presión diferencial entre el aire de la superficie (comparativamente baja) y las rocas y suelo (comparativamente alta) provoca este movimiento. El radón se concentra en el interior de las construcciones y la gente que vive y trabaja en esos lugares lo inhala.

El nivel de radón residencial promedio en Estados Unidos es de alrededor de 1.3 picocuries por litro (pCi/L): más de tres veces el nivel promedio en exteriores de ~0.4 pCi/L. No existe un nivel seguro de radón; pero el "nivel de acción" de mitigación de la EPA es 4 pCi/L. (Un curie de radiactividad equivale a la cantidad de un núclido dado que genera 3.700×10^{10} desintegraciones por segundo). A menudo se miden los índices de radón al momento de comprar un inmueble. Sin embargo, se pueden llevar a cabo mediciones en cualquier momento, ya sea con ayuda de un experto o mediante un kit de prueba.

La técnica más común que se usa para mitigar los altos índices de radón en las construcciones es la despresurización activa del suelo, que por lo general disminuye las concentraciones de 50 al 99%, y que se basa en la alteración simple y controlada del diferencial de presión entre el aire y el suelo. Se instala un punto de aspiración (un tubo de extremo abierto) debajo de la losa o del suelo de la construcción en una pequeña área excavada para recolectar el radón. Se conecta este tubo a un extractor en operación continua con una salida sobre el techo. El efecto de vacío del extractor jala el aire que contiene radón desde el área excavada hasta el tubo y lo expulsa por encima del techo y fuera del interior del edificio (y lejos de los pulmones de sus habitantes).

Lisa Saunders Baugh



Éste es un mapa de la EPA que muestra los índices promedio de radón en interiores en todos los condados de Estados Unidos: zona 1, >4 pCi/L; zona 2—24 pCi/L; zona 3, <2 pCi/L. Los hogares en las zonas con índices más bajos no son necesariamente más seguros; se han encontrado construcciones con índices elevados de radón en las tres zonas.

El tubo blanco en la foto es parte de un sistema de despresurización activa del suelo que mitiga el radón en una casa de Nueva Jersey. El diferencial en el nivel de líquido del manómetro de tubo en U en la foto indica que la bomba extractora funciona adecuadamente.

El barrido (escáner) de la radiación que libera el yodo radiactivo concentrado en el tejido tiroideo proporciona una imagen de la glándula tiroides.

Los barridos (escaneos) de la tomografía de emisión positrónica (TEP) muestran diferencias de la actividad cerebral entre un cerebro normal (*izquierda*) y un cerebro afectado por el mal de Alzheimer (*derecha*). Para obtener estas imágenes se inyecta a los pacientes glucosa que contiene el isótopo radiactivo carbono 11 (^{11}C). Cuando decae un isótopo de carbono 11, éste libera un positrón que de inmediato se combina con un electrón en otro átomo vecino. En esta reacción materia-antimateria, estas dos partículas se convierten en dos rayos gamma de alta energía (a 180°) que se miden con un anillo de detectores que rodea la cabeza del paciente. Las regiones activas del cerebro consumen más glucosa radiactiva y producen las áreas más brillantes (rojo y amarillo), en tanto que las azules y negras denotan porciones de baja o nula actividad.

► El procedimiento funciona porque las moscas hembra se aparean una sola vez. En un área muy poblada de machos estériles, la probabilidad de un apareamiento "productivo" es muy pequeña.

aplicaciones médicas es un isótopo del tecnecio, un elemento que no se encuentra en forma natural en la tierra. Este isótopo, ^{99m}Tc, se genera por el decaimiento del ^{99}Mo.

$$^{99}\text{Mo} \longrightarrow {}^{99m}\text{Tc} + {}^{\;\,0}_{-1}\beta$$

La "m" del superíndice en el símbolo del ^{99m}Tc significa "metaestable". Este isótopo se forma a energía elevada y luego decae con lentitud por emisión de radiación gamma.

$$^{99m}\text{Tc} \longrightarrow {}^{99}\text{Tc} + \gamma$$

Este decaimiento tiene una vida media de 6.0 horas, tiempo suficiente para preparar el radiofármaco y en seguida obtener una imagen del paciente, pero lo suficientemente corto para evitar una dosis peligrosa para el paciente. El tecnecio es un metal de transición que se encuentra en el centro de la tabla periódica y puede existir en varios estados de oxidación desde -1 hasta $+7$. Estos pueden experimentar una diversidad de reacciones que permite la incorporación del ^{99m}Tc en una variedad de formas químicas. Un compuesto del ^{99m}Tc puede usarse para tomar una imagen de los huesos, otro para tomar una imagen del hígado, otro para el cerebro, y así sucesivamente.

La *tomografía de emisión positrónica* (TEP) es otra forma de obtener imágenes por medio de emisores de positrones (consulte la sección 22.7). Los isótopos de uso común en esta técnica son emisores de positrones de vida corta como el ^{11}C ($t_{1/2}$ = 20.4 min), ^{13}N ($t_{1/2}$ = 9.98 min), ^{15}O ($t_{1/2}$ = 2.05 min) y ^{18}F ($t_{1/2}$ = 110 min). El isótopo adecuado se incorpora como un producto químico que normalmente consumen los tejidos que se están investigando; por ejemplo, dióxido de carbono o glucosa que contenga ^{11}C o agua con ^{15}O. Este producto químico radiactivo puede administrarse por inhalación o inyección. A continuación el paciente se introduce a un detector cilíndrico de rayos gamma. Cuando estos radioisótopos decaen, los positrones emitidos encuentran con rapidez un electrón y reaccionan en un aniquilamiento materia-antimateria, con un desprendimiento de dos rayos gamma en dirección opuesta.

$$^{\;\,0}_{+1}\beta + {}^{\;\,0}_{-1}\beta \longrightarrow 2\gamma$$

La dirección de la emisión de millones de estos pares de rayos gamma detectados durante varios minutos permite la reconstrucción computarizada de una imagen del tejido que contiene el emisor positrónico.

La energía que se genera en el decaimiento del plutonio 238 se convierte en energía eléctrica que se utiliza en baterías para aplicaciones especiales de larga duración. Algunos marcapasos cardiacos en la segunda mitad de la década de 1970 usaban el ^{238}Pu como fuente de energía, pero en la actualidad utilizan la tecnología más segura de baterías de litio. Las sondas espaciales *Voyager* 1 y 2, que se lanzaron en 1977, usaban baterías con base en $^{238}PuO_2$ que se encuentran ahora cerca del final de su vida útil después de 35 años ininterrumpidos de operación.

Usos agrícolas

El plaguicida DDT se acumula en el tejido adiposo y es tóxico para los humanos y animales si se exponen a él de manera repetida. El DDT persiste en el medio ambiente por largo tiempo. Alguna vez se usó para el control de los huevos de las moscas, pero se sustituyó por una técnica radiológica: la irradiación con rayos gamma a moscas macho altera sus células reproductoras y las esteriliza. Cuando se suelta un gran número de machos esterilizados en el área infestada, se aparean con las hembras, las cuales, desde luego, no generan descendencia, lo cual conduce a la reducción y, con el paso del tiempo, a la desaparición de la población.

En el estudio de la asimilación de nutrientes por las plantas y en el crecimiento de cultivos pueden usarse fertilizantes marcados. La irradiación gamma de algunos alimentos permite almacenarlos durante periodos largos sin que se deterioren. Por ejemplo, la irradiación retrasa los brotes de papas y cebollas. En 1999, la Dirección de Alimentos y Medicamentos de Estados Unidos (FDA, por su sigla en inglés) aprobó la irradiación gamma de carnes rojas a fin de evitar las enfermedades concomitantes. Además de reducir de manera importante los niveles de *Listeria*, *Salmonella* y otras bacterias, en la actualidad esta irradiación es la única manera que se conoce para eliminar por completo la cepa peligrosa de la bacteria *Escherichia coli* de carnes rojas. Cuando la materia absorbe rayos gamma no produce núclidos radiactivos, de modo que los alimentos que se conservan de esta manera *no* son radiactivos.

© Cortesía del Organismo Internacional de Energía Atómica

La irradiación moderada con rayos gamma procedentes de isótopos radiactivos permitió conservar frescas las fresas de la derecha durante 15 días, mientras que las otras se enmohecieron. Esta irradiación mata a las esporas, pero no daña el alimento; los alimentos *no* se vuelven radiactivos.

© S. Wanke/PhotoLink/Getty Images

En algunos detectores de humo se utiliza una fuente débil de radiactividad como el americio; la radiación de la fuente causa la ionización del aire y genera una corriente débil. Las partículas de humo interrumpen el flujo de corriente atrayendo a los iones. Esta disminución de corriente activa la alarma.

Usos industriales

Existen muchas aplicaciones de la radioquímica en la industria e ingeniería. Cuando se requiere gran precisión en la fabricación de cintas y láminas metálicas de espesor definido, se emplea el poder penetrante de los diversos tipos de emisiones radiactivas. El espesor del metal se correlaciona con la intensidad de la radiación que pasa a través de éste. El flujo de un líquido o gas por una tubería puede verificarse inyectando una muestra que contenga una sustancia radiactiva. Las fugas en tuberías también pueden detectarse de esta manera.

Además del marcapasos cardiaco a base de ^{238}Pu que ya se mencionó, se han construido paquetes ligeros portátiles de energía en los que se emplean isótopos radiactivos como combustible para otros usos. El polonio 210, el californio 242 y el californio 244 se han utilizado en estos generadores para proporcionar energía a instrumentos de vehículos espaciales y de regiones polares. Estos generadores pueden funcionar por años con sólo una pequeña pérdida de potencia.

© NASA/JPL-Caltech

El vehículo explorador *Curiosity Mars* obtiene su energía de una bacteria termoeléctrica de $^{238}PuO_2$. El vehículo necesita más energía de la que las celdas solares pueden proporcionarle.

Aplicaciones en investigación

Las vías que siguen las reacciones químicas pueden investigarse usando marcadores radiactivos. Cuando se agregan iones radiactivos de $^{35}S^{2-}$ a una solución saturada de sulfuro de cobalto en equilibrio con sulfuro de cobalto sólido, el CoS sólido se vuelve radiactivo. Con esto se demuestra que hay intercambio de iones sulfuro entre el sólido y la solución en el equilibrio de solubilidad.

$$CoS(s) \rightleftharpoons Co^{2+}(ac) + S^{2-}(ac) \qquad K_{ps} = 8.7 \times 10^{-23}$$

La fotosíntesis es el proceso mediante el cual los átomos de carbono del CO_2 se incorporan a la glucosa, $C_6H_{12}O_6$, en las plantas verdes.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{clorofila}]{\text{luz solar}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

El proceso es mucho más complejo que lo que se indica en la reacción neta; en realidad tiene lugar en muchos pasos y genera cierta cantidad de productos intermediarios. Mediante el uso de $^{14}CO_2$ marcado, que contiene átomos de ^{14}C radiactivos, pueden identificarse las moléculas intermediarias.

22.13 Trasmutación artificial de elementos

En 1915 Rutherford realizó la primera reacción nuclear inducida por medios artificiales: bombardeó nitrógeno 14 con partículas alfa y obtuvo un isótopo del oxígeno y un protón.

$${}^{14}_{7}N + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{1}_{1}H + {}^{17}_{8}O$$

Estas reacciones suelen escribirse en forma abreviada; entre los núclidos padre e hijo se escriben, entre paréntesis, la partícula con la que se bombardea y las partículas subsidiarias que se emiten.

$$^{14}_{7}\text{N}\ (^{4}_{2}\alpha,\ ^{1}_{1}p)\ ^{17}_{8}\text{O}$$

Se han efectuado varios miles de reacciones distintas inducidas de manera artificial por bombardeo de partículas como neutrones, protones, deuterones ($^{2}_{1}$H), partículas alfa y otros núcleos pequeños.

Bombardeo con iones positivos

Cuando se utilizan núcleos con carga positiva como proyectiles se presenta un problema: para que una reacción nuclear tenga lugar, los núcleos con los que se bombardea deben chocar realmente con los núcleos del blanco, los cuales también tienen carga positiva. Las colisiones no ocurren, a menos que los proyectiles tengan energía cinética suficiente para superar la repulsión coulómbica. La energía cinética necesaria aumenta con el incremento del número atómico del blanco y de la partícula con la que se bombardea.

▶ En 1930 E. O. Lawrence (1901-1958) y M. S. Livingston de la Universidad de California construyeron el primer ciclotrón.

Los aceleradores de partículas llamados **ciclotrones** (destructores de átomos) y los **aceleradores lineales** tienen que superar el problema de la repulsión. Un ciclotrón (figura 22.8) se compone de dos electrodos huecos en forma de D, llamados “des”. Ambas “des” se encuentran en un recinto al vacío entre los polos de un electroimán. Las partículas que se van a acelerar se introducen en el centro dentro del espacio entre las des. Las des se conectan a una fuente de corriente alterna de alta frecuencia que las mantiene con carga opuesta. La de negativa atrae a las partículas con carga positiva. El campo magnético causa que la trayectoria de las partículas con carga tome una curvatura de 180° que las regresa al espacio entre las estructuras en forma de D. Entonces las cargas se invierten sobre las estructuras, de modo tal que la primera de (ahora positiva) repele a las partículas y la segunda las atrae. Este proceso repetido está en sincronía con el movimiento de las partículas, las cuales se aceleran en la trayectoria en espiral y por último emergen por un hueco de salida orientado de manera que el haz incida sobre los átomos del blanco (figura 22.9).

▶ Al inicio, la trayectoria de la partícula es circular debido a la interacción de la carga de la partícula con el campo del electroimán. Conforme la partícula adquiere energía, el radio de la trayectoria aumenta y la partícula sale en espiral.

En un acelerador lineal, las partículas se aceleran en una serie de tubos que se encuentran dentro de una cámara al vacío (figura 22.10). Al principio los tubos con número impar tienen carga negativa, y los pares, carga positiva. El primer tubo atrae una carga positiva, y cuando la carga atraviesa el primer tubo, la carga de los tubos se invierte de modo que el primer tubo (ahora positivo) repele a la partícula y la envía al segundo tubo (negativo). Cuando la partícula está casi al final del segundo tubo, las cargas se invierten de nuevo. Conforme este proceso se repite, la partícula se va acelerando hasta alcanzar una velocidad muy grande. La polaridad va cambiando a frecuencia constante, de suerte que los tubos sucesivos son más largos para adecuar

▶ En 1928, el físico alemán Rolf Wideroe construyó el primer acelerador lineal.

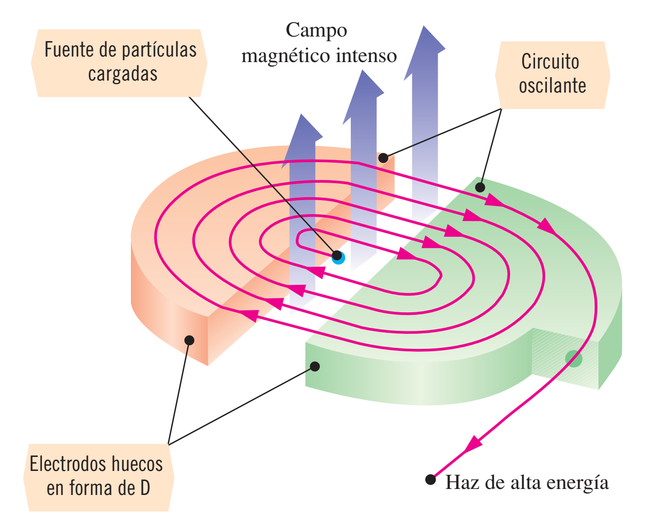


Figura 22.8 Representación esquemática de un ciclotrón.

Figura 22.9 El Laboratorio Nacional SLAC alberga lo que solía llamarse, y aún se le llama a menudo, el Centro del Acelerador Lineal de Stanford. El acelerador tiene tres kilómetros de largo y es el más largo del mundo.

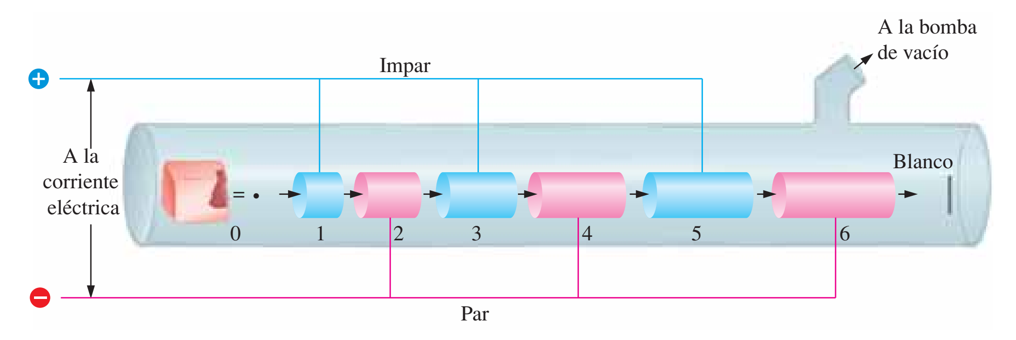


Figura 22.10 Diagrama de uno de los primeros tipos de acelerador lineal. En el recipiente de la izquierda se coloca un emisor alfa, y sólo escapan las partículas α que se emiten en línea con la serie de tubos aceleradores.

el incremento de distancia que recorre la partícula acelerada por unidad de tiempo. El blanco que se va a bombardear se coloca fuera del último tubo. Si se invierte la polaridad inicial del conjunto, también pueden acelerarse partículas negativas. El acelerador lineal más largo, el cual se construyó en 1966 en la Universidad de Stanford, tiene una longitud de más de tres kilómetros y la capacidad de acelerar electrones a una energía cercana a 20 GeV (véase la figura 22.9).

▶ Un gigaelectrón volt (GeV) = 1 $\times$ 10^9 eV = 1.60 $\times$ 10^{-10} J. En los Estados Unidos, esto en ocasiones se denomina mil millones de electronvolts (BeV).

Mediante las técnicas de bombardeo se han inducido muchas reacciones nucleares. En la época en que se construyeron los aceleradores de partículas había unos cuantos huecos entre los primeros 92 elementos de la tabla periódica. Entre 1937 y 1941 se utilizaron los aceleradores de partículas para sintetizar tres de los cuatro elementos "faltantes": números 43 (tecnecio), 85 (astatinio) y 87 (francio).

$$^{96}_{42}\text{Mo} + {}^{2}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{97}_{43}\text{Tc} + {}^{1}_{0}n$$

$$^{209}_{83}\text{Bi} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{210}_{85}\text{At} + 3\,{}^{1}_{0}n$$

$$^{230}_{90}\text{Th} + {}^{1}_{1}p \longrightarrow {}^{223}_{87}\text{Fr} + 2\,{}^{4}_{2}\alpha$$

▶ Balance de masa y carga de la reacción de captura alfa

$$^{209}_{83}\text{Bi}\,(\alpha, 3n)\,{}^{210}_{85}\text{At}$$

$$\text{masa: } 209 + 4 \longrightarrow 210 + 3(1)$$
$$\text{carga: } 83 + 2 \longrightarrow 85 + 3(0)$$

Hasta ahora también se han sintetizado muchos isótopos artificiales inestables desconocidos, con el fin de estudiar su estructura nuclear y comportamiento.

Bombardeo de neutrones

Los neutrones no tienen carga y, por lo tanto, los núcleos no los repelen como a los proyectiles con carga positiva. No es necesario acelerarlos para efectuar reacciones de bombardeo.

© Maximillien Brice/CERN

El Gran Colisionador de Hadrones (LHC, por su sigla en inglés) del Laboratorio Europeo de Física de Partículas (CERN), a lo largo de la frontera entre Suiza y Francia, tiene más de 26 kilómetros de circunferencia. Recientemente, el LHC proporcionó evidencia acerca de la por largo tiempo buscada partícula subatómica conocida como bosón de Higgs.

Se pueden generar haces de neutrones de varias maneras. Un método que se usa con frecuencia es el de bombardeo de berilio 9 con partículas alfa.

$$^{9}_{4}\text{Be} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{12}_{6}\text{C} + {}^{1}_{0}n$$

Los reactores nucleares (sección 22.15) también se utilizan como fuente de neutrones. Los neutrones que se expulsan en reacciones nucleares suelen tener energía cinética elevada y reciben el nombre de **neutrones rápidos**. Cuando se emplean como proyectiles provocan reacciones, como reacciones (n, p) o (n, α), en las cuales se expulsan partículas subsidiarias. El cuarto elemento "faltante", número 61 (prometio), se sintetizó por bombardeo con neutrones rápidos al neodimio 142.

▶ Los neutrones rápidos se mueven con tal rapidez que pueden atravesar un núcleo blanco sin reaccionar; por lo tanto, la probabilidad de que haya reacción es baja, a pesar de que los neutrones sean muy energéticos.

$$^{142}_{60}\text{Nd} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{143}_{61}\text{Pm} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Cuando los neutrones rápidos chocan con **moderadores** como átomos de hidrógeno, deuterio, oxígeno o carbono en parafina se producen **neutrones lentos** (neutrones "térmicos"). Hay más probabilidad de que los núcleos blanco capturen estos neutrones. El bombardeo con neutrones lentos puede provocar reacciones de captura de neutrones (n, γ).

$$^{200}_{80}\text{Hg} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{201}_{80}\text{Hg} + {}^{0}_{0}\gamma$$

En el bombardeo con neutrones lentos también se produce el isótopo ^{3}H (tritio).

▶ Balance de masa y carga de una reacción de captura de neutrones

$^{6}_{3}\text{Li}$ (n, α) $^{3}_{1}\text{H}$

masa: $6 + 1 \longrightarrow 3 + 4$

carga: $3 + 0 \longrightarrow 1 + 2$

$$^{6}_{3}\text{Li} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{3}_{1}\text{H} + {}^{4}_{2}\alpha \qquad (n, \alpha) \text{ reacción}$$

E. M. McMillan (1907-1991) descubrió el primer elemento transuránico, el neptunio, en 1940, al bombardear con neutrones lentos al uranio 238.

$$^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}\text{U} + {}^{0}_{0}\gamma$$

$$^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + {}^{0}_{-1}\beta$$

Otros elementos más se han obtenido por bombardeo con neutrones o por bombardeo con partículas con carga positiva a los núcleos producidos de esta manera. Algunos ejemplos son

$$\left.\begin{array}{l} ^{238}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}\text{U} + {}^{0}_{0}\gamma \\ ^{239}_{92}\text{U} \longrightarrow {}^{239}_{93}\text{Np} + {}^{0}_{-1}\beta \\ ^{239}_{93}\text{Np} \longrightarrow {}^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{0}_{-1}\beta \end{array}\right\} \quad \text{plutonio}$$

$$^{239}_{94}\text{Pu} + {}^{4}_{2}\alpha \longrightarrow {}^{242}_{96}\text{Cm} + {}^{1}_{0}n \qquad \text{curio}$$

$$^{246}_{96}\text{Cm} + {}^{12}_{6}\text{C} \longrightarrow {}^{254}_{102}\text{No} + 4\,{}^{1}_{0}n \qquad \text{nobelio}$$

$$^{252}_{98}\text{Cf} + {}^{10}_{5}\text{B} \longrightarrow {}^{257}_{103}\text{Lr} + 5\,{}^{1}_{0}n \qquad \text{lawrencio}$$

22.14 Fisión nuclear

Los isótopos de algunos elementos con número atómico superior a 80 pueden experimentar fisión nuclear, en la cual dichos isótopos se fragmentan en núcleos de masa intermedia y emiten uno o más neutrones. Algunas fisiones son espontáneas; en otras se requiere que se suministre la energía de activación por bombardeo. Un núcleo dado puede fragmentarse en muchas formas distintas, con desprendimiento de cantidades enormes de energía. Algunas de las fisiones que pueden tener lugar al bombardear con neutrones rápidos al uranio 235 se dan a continuación. El uranio 236 es un intermediario de vida corta.

$$^{235}_{92}\text{U} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{236}_{92}\text{U} \longrightarrow \begin{cases} ^{160}_{62}\text{Sm} + {}^{72}_{30}\text{Zn} + 4\,{}^{1}_{0}n + \text{energía} \\ ^{146}_{57}\text{La} + {}^{87}_{35}\text{Br} + 3\,{}^{1}_{0}n + \text{energía} \\ ^{141}_{56}\text{Ba} + {}^{92}_{36}\text{Kr} + 3\,{}^{1}_{0}n + \text{energía} \\ ^{144}_{55}\text{Cs} + {}^{90}_{37}\text{Rb} + 2\,{}^{1}_{0}n + \text{energía} \\ ^{144}_{54}\text{Xe} + {}^{90}_{38}\text{Sr} + 2\,{}^{1}_{0}n + \text{energía} \end{cases}$$

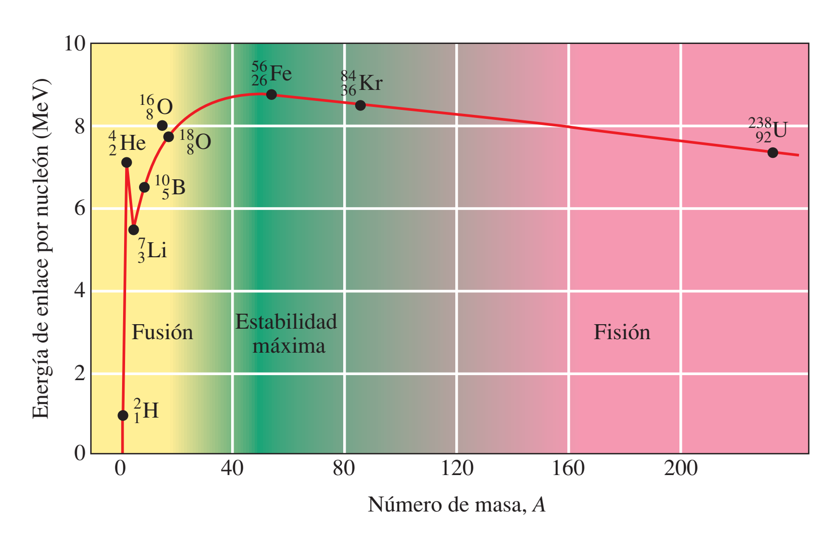


Figura 22.11 Variación de la energía de enlace nuclear por nucleón con la masa atómica. En esta gráfica se muestra la estabilidad relativa de los isótopos más estables de elementos seleccionados; el núcleo más estable es el del $^{56}_{26}$Fe, con una energía de enlace de 8.80 MeV por nucleón 1 MeV = 1.60×10^{-13} J

Recuerde que la energía de enlace es la cantidad de energía que debe suministrarse para que el núcleo se separe en partículas subatómicas. La figura 22.11 es una gráfica de la energía de enlace por nucleón en función del número de masa. En esta gráfica se muestra que la energía de enlace más alta corresponde a los átomos con número de masa intermedio; por lo tanto, son los más estables. Por tal razón, la fisión es un proceso favorable en términos energéticos para átomos pesados, debido a que se forman átomos con masa intermedia y mayor energía de enlace por nucleón.

▶ El término *nucleón* se refiere a una partícula nuclear, ya sea un neutrón o un protón.

¿Qué isótopos de qué elementos experimentan fisión? Mediante los experimentos con aceleradores de partículas se ha demostrado que cada elemento con número atómico de 80 o más posee uno o más isótopos que pueden experimentar fisión, siempre que sean bombardeados con la energía adecuada. Los núcleos con número atómico entre 89 y 98 experimentan fisión de manera espontánea con vida media larga entre 10^4 y 10^{17} años. Los núcleos con número atómico de 98 o más experimentan fisión espontánea con vida media más corta: desde unos cuantos milisegundos hasta 60.5 días. Uno de los modos de decaimiento *natural* de los elementos transuránicos es mediante fisión espontánea. En efecto, todos los núclidos que se conocen con *número de masa* mayor que 250 se fisionan así porque son demasiado grandes para ser estables. La mayor parte de los núclidos con número de masa entre 225 y 250 no experimentan fisión espontánea (salvo unos cuantos con vida media extremadamente larga); puede inducirse estos núclidos a experimentar fisión nuclear cuando se bombardean con partículas de energía cinética relativamente baja. Las partículas que pueden suministrar la energía de activación necesaria son los neutrones, protones, partículas alfa y electrones rápidos. En núcleos con masa menor que 225, la energía de activación que se requiere para inducir la fisión aumenta con suma rapidez.

En la sección 22.2 se estudió la estabilidad de los núcleos con número par de protones y número par de neutrones. No es de sorprender que tanto el ^{233}U como el ^{235}U se puedan excitar a estados fisionables con neutrones lentos con mucha más facilidad que el ^{238}U, debido a que son mucho menos estables. Es tan difícil causar la fisión del ^{238}U que se dice que este isótopo es "no fisionable".

Es común que se produzcan dos o tres neutrones por reacción de fisión; estos neutrones pueden chocar con otros átomos fisionables para repetir el proceso. Si existe la cantidad justa de material fisionable, la **masa crítica**, en un volumen suficientemente pequeño, puede tener lugar una **reacción en cadena** sostenida (persistente). Si hay muy pocos átomos fisionables, la mayor parte de los neutrones escapan y no ocurre la reacción en cadena. En la figura 22.12 se ilustra una reacción de fisión en cadena.

En una bomba atómica se ponen en contacto dos porciones subcríticas de material fisionable para constituir una masa crítica. El resultado es una explosión por fisión nuclear, en la que se desprende una cantidad enorme de calor, así como muchos radionúclidos cuyos efectos en la vida y el medio ambiente son devastadores. El polvo y escombro radiactivos reciben el nombre de *precipitación radiactiva*.

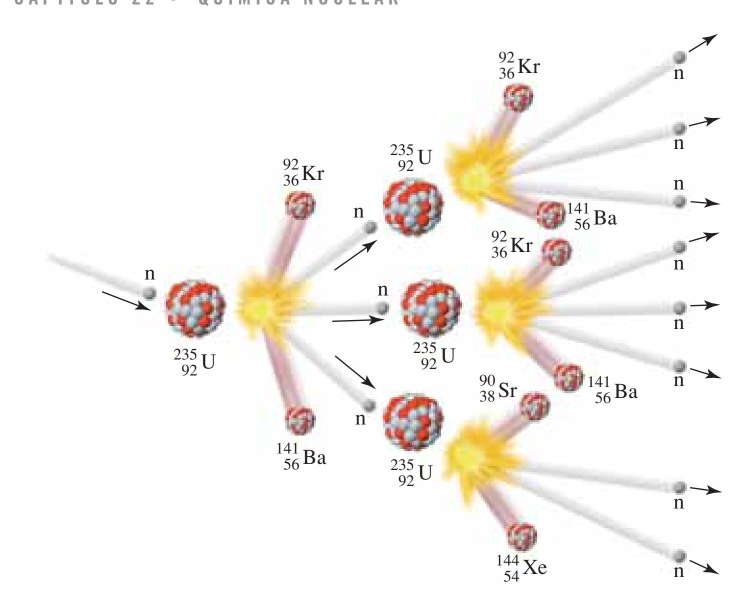


Figura 22.12 Reacción nuclear en cadena autopropagada. Un neutrón aislado induce una sola fisión, con liberación de más neutrones. Cada uno de estos neutrones induce otra fisión, acompañada del desprendimiento de dos o tres neutrones. La cadena continúa ramificándose de esta manera y con mucha rapidez da lugar a una velocidad de fisión explosiva.

22.15 Reactores de fisión nuclear

En un reactor de fisión nuclear, la reacción de fisión se controla insertando materiales que absorben parte de los neutrones, de modo que la mezcla no explota, y la energía que se genera puede utilizarse con seguridad como fuente de calor en una central eléctrica.

Reactores de agua ligera

En casi todas las plantas eléctricas de Estados Unidos se usan reactores de "agua ligera", que se moderan y enfrían con agua ordinaria. En la figura 22.13 se muestra un diagrama esquemático de una central en la que se utiliza un reactor de agua ligera. El núcleo del reactor (a la izquierda) sustituye al horno en el cual se quema el carbón mineral, petróleo o gas natural en una planta

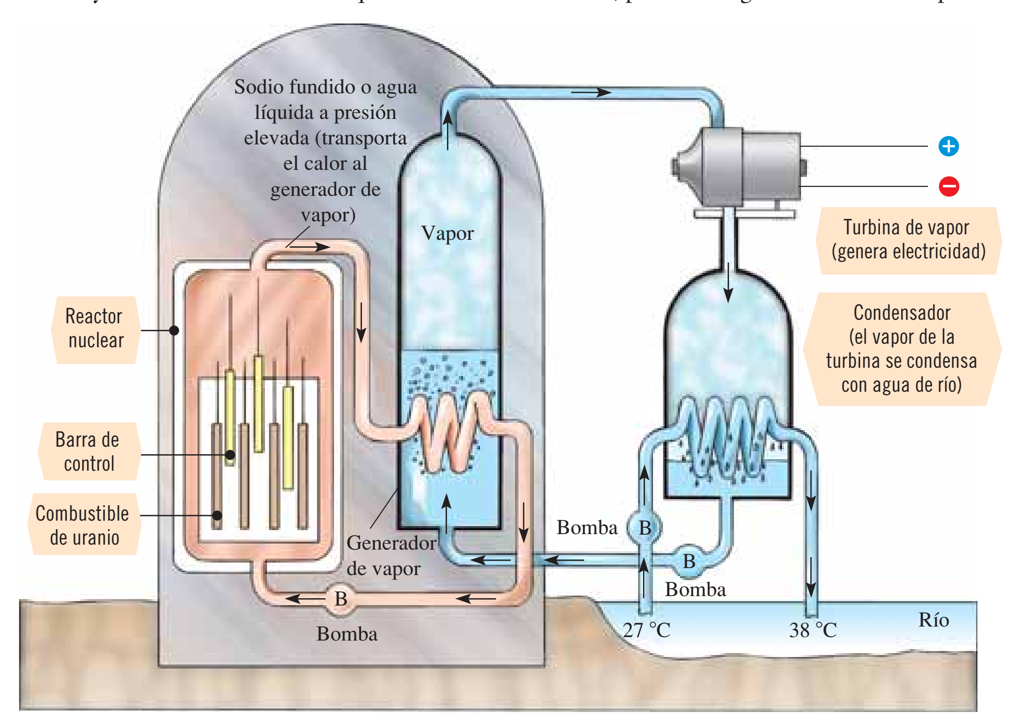


Figura 22.13 Diagrama esquemático de una planta en la que opera un reactor de agua ligera. En este diseño se emplean dos circuitos cerrados de agua. El agua que transporta calor del reactor al generador de vapor se encuentra en un circuito cerrado y no se libera al medio ambiente.

de combustibles fósiles. Este reactor de fisión consta de cinco componentes principales: 1) combustible, 2) moderador, 3) barras de control, 4) sistema de enfriamiento y 5) blindaje.

© Argonne National Library

En la fase de electrorrefinado del reprocesamiento del combustible, el uranio se deposita en el electrodo negativo. La masa cristalina se compone aproximadamente del 97% de LiCl y KCl. El 3% restante es cloruro de uranio, al cual se debe el color amatista.

Combustible

Las barras de U_3O_8 enriquecidas con uranio 235 sirven de combustible. Desafortunadamente, las menas de uranio apenas contienen el 0.7% de $^{235}_{92}U$. Casi todo el resto es $^{238}_{92}U$ no fisionable.

El enriquecimiento se realiza en plantas de procesamiento y reprocesamiento separando el $^{235}UF_6$ gaseoso del $^{238}UF_6$, el cual se obtiene a partir de la mena. La separación por difusión se basa en la rapidez de difusión más lenta de las moléculas gaseosas más pesadas (consulte la sección 12.14). En otro proceso de separación se emplea una ultracentrífuga.

Un método de enriquecimiento potencialmente más eficiente sería el uso del sofisticado láser ajustable para ionizar en forma selectiva al $^{235}_{92}U$, y no el $^{238}_{92}U$. Así, el $^{235}_{92}U$ ionizado puede hacerse reaccionar con iones negativos para formar otro compuesto que pueda separarse de la muestra con facilidad. Para que este método funcione debe construirse un láser capaz de producir radiación suficientemente monocromática para excitar a un isótopo, y no al otro: un reto difícil.

Moderador

Los neutrones rápidos expulsados durante la fisión poseen demasiada energía para que otros núcleos los absorban de manera eficiente; por lo tanto, deben hacerse más lentos por colisiones con átomos de masa comparable que no los absorban, a los que se les conoce como *moderadores*. El moderador de uso más común es el agua ordinaria, aunque a veces se emplea grafito. El moderador más eficiente es el helio, el cual hace que los neutrones reduzcan su velocidad, pero no los absorbe. El moderador que sigue al helio en eficiencia es el **agua pesada** (óxido de deuterio: $^2_1H_2O$ o $^2_1D_2O$), que es tan cara que sólo se ha utilizado en reactores de investigación. Un reactor nuclear diseñado en Canadá en el que se emplea agua pesada es un moderador de neutrones más eficiente que los reactores en los que se usa agua ligera. Este diseño es el prototipo de muchos reactores en Canadá.

Barras de control

El cadmio y el boro absorben bien los neutrones.

$$^{10}_{5}B + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{7}_{3}Li + ^{4}_{2}\alpha$$

La velocidad de una reacción de fisión se controla mediante el empleo de barras de control movibles, las cuales suelen ser de cadmio o acero de boro. Estas barras se insertan de manera automática en los espacios entre las barras de combustible; se retiran también automáticamente. Cuantos más neutrones absorban las barras de control, tanto menor será el número de fisiones y menos calor se producirá. Por lo tanto, la salida de calor se rige por el sistema de control que opera las barras.

Sistema de enfriamiento

© Purestock/Jupiterimages

Los submarinos nucleares, como el USS Maryland, que aparece en la foto, utilizan por lo común reactores de agua presurizada y combustible nuclear altamente enriquecido para obtener más energía de un reactor pequeño. Un problema de la capacidad de pasar desapercibidos de los submarinos nucleares es la necesidad de enfriar el reactor, ya que éste desprende un rastro de agua caliente que se eleva y alcanza la superficie.

Se necesitan dos sistemas de enfriamiento. Primero, el propio moderador sirve como medio de enfriamiento del reactor. El reactor transfiere el calor que se genera por fisión a un generador de vapor de agua. En el generador, el agua se convierte en vapor; a continuación, el vapor pasa a las turbinas que ponen en función a los generadores para producir electricidad. Otro sistema de enfriamiento (agua de río, agua de mar o agua recirculada) hace que se condense el vapor de la turbina y el condensado se recicla hacia el generador de vapor.

Si el reactor se detiene de súbito, hay peligro inminente de que se funda. La desintegración de los productos de fisión radiactivos prosigue a una velocidad furiosa, con una rapidez suficiente como para causar el sobrecalentamiento de los elementos del combustible y fundirlos; por lo tanto, resulta insuficiente detener la reacción de fisión. El enfriamiento eficiente debe continuar hasta lograr la extinción de los isótopos de vida corta y la disipación del calor que genera su desintegración; sólo entonces puede detenerse la circulación del agua refrigerante.

En 1979, el accidente en la isla de Tres Millas, cerca de Harrisburg, Pennsylvania, se debió a que las bombas de agua se detuvieron demasiado rápido *y* a la inoperancia de las bombas de emergencia. Una combinación de mal funcionamiento mecánico, errores y falta de precaución produjeron el sobrecalentamiento que dañó el sistema combustible; esto no causó *ni pudo causar* la explosión. Sin embargo, se fundió el material del núcleo del reactor. El accidente de 1986 en

▶ Los neutrones constituyen el peor problema de radiación. El cuerpo humano contiene un alto porcentaje de H_2O, la cual absorbe neutrones con mucha eficiencia. La bomba de neutrones produce cantidades masivas de neutrones y por eso es tan eficaz contra la gente; sin embargo, no produce la radiación de larga duración o el viento nuclear de la bomba atómica de fisión.

Chernóbil, en la URSS, a causa del fallo de un reactor de diseño diferente, fue mucho más grave. Los efectos de ese desastre continuarán por décadas.

Blindaje

Es indispensable que la gente y sitio circundante estén protegidos de manera adecuada de la posible exposición a núclidos radiactivos. Todo el reactor se encierra en una camisa de acero; este conjunto se alberga en un edificio de concreto de paredes gruesas. Los operarios se protegen aún más con un blindaje biológico: una capa gruesa de material orgánico confeccionado con fibra de madera comprimida. Este material absorbe neutrones y rayos beta y gamma que de otro modo serían absorbidos por el cuerpo humano.

Reactores reproductores

La posibilidad de fallas en el suministro de ${}^{235}_{92}U$ ha conducido a la construcción de **reactores reproductores**, los cuales pueden producir más combustible del que necesitan. Un reactor reproductor no sólo se utiliza para generar energía eléctrica, sino también para maximizar la captura de neutrones del núcleo del reactor por parte del ${}^{238}_{92}U$. El combustible de un reactor reproductor típico se compone del isótopo abundante no fisionable ${}^{238}_{92}U$ mezclado con ${}^{235}_{92}U$ o ${}^{239}_{94}Pu$, los cuales producen neutrones cuando experimentan fisión. El ${}^{238}_{92}U$ absorbe parte de estos neutrones y se convierte en ${}^{239}_{92}U$. Luego de dos pasos de emisión beta, este isótopo inestable de uranio de inmediato forma ${}^{239}Pu$.

$$ {}^{238}_{92}U + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{239}_{92}U \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,23.4\text{ min}]{\beta\text{ decaimiento}} {}^{239}_{93}Np \xrightarrow[t_{1/2}\,=\,2.35\text{ días}]{\beta\text{ decaimiento}} {}^{239}_{94}Pu $$

Así, el ${}^{239}_{94}Pu$ fisionable puede usarse como combustible en un reactor.

Por cada núcleo de ${}^{235}_{92}U$ o ${}^{239}_{94}Pu$ que experimenta fisión, el ${}^{238}_{92}U$ captura más de un neutrón para dar ${}^{239}_{94}Pu$. En consecuencia, el reactor reproductor puede producir más material fisionable que el que consume. Luego de alrededor de siete años, puede reunirse suficiente ${}^{239}_{94}Pu$ para alimentar un nuevo reactor *y* volver a abastecer al original.

© Departamento de Energía de EU/Photo Researchers, Inc.

Los desechos nucleares tardan siglos en descomponerse, por lo que no podemos permitirnos correr riesgos en su eliminación. Algunos métodos sugeridos incluyen confinarlos en depósitos de cerámica, como el de la foto, para eliminar la posibilidad de que los desechos se disuelvan en el agua subterránea. Los desechos encapsulados podrían depositarse en domos de sal subterráneos. Localizados en áreas geológicamente estables, estos domos de sal han mantenido petróleo y gas atrapados por millones de años. Los problemas políticos relacionados con la eliminación de desechos tóxicos son tan desafiantes como los tecnológicos. Consulte en la sección "Química aplicada" el tema titulado "Manejo de desechos nucleares" en este capítulo.

Energía nuclear: peligros y beneficios

Las reacciones controladas de fisión en reactores nucleares son de gran utilidad y aún de mayor potencial. Los elementos combustibles de un reactor nuclear no tienen la composición ni la distribución en extremo compacta de la masa crítica de una bomba; por lo tanto, no existe la posibilidad de una explosión nuclear. Sin embargo, la generación de energía nuclear lleva consigo varios peligros. La posibilidad de que se "funda" el reactor se estudió en términos de los sistemas de enfriamiento en reactores de agua ligera. Deben tomarse las precauciones de blindaje adecuadas para tener la seguridad de que los radionúclidos que se producen siempre se encuentren dentro de los recipientes de los cuales ni ellos ni su radiación puedan escapar. Los radionúclidos de vida larga del combustible agotado deben almacenarse bajo tierra en recipientes pesados resistentes al impacto hasta que hayan decaído a un punto en el que ya no puedan causar daños biológicos; por ejemplo, el estroncio 90 ($t_{1/2}$ = 28 años) y el plutonio 239 ($t_{1/2}$ = 24 000 años), deben almacenarse durante 280 y 240 000 años, respectivamente, cuando su actividad habrá decaído el 99.9%. Los críticos de la energía nuclear sostienen que los contenedores pueden corroerse en periodos largos o abrirse a causa de terremotos y que los accidentes de transportación y reprocesamiento podrían provocar contaminación ambiental con radionúclidos. Afirman que el agua de los ríos que se usa para enfriamiento regresa a ellos con demasiado calor (contaminación térmica), con lo cual se destruye la vida marina. (No obstante, debe mencionarse que las centrales eléctricas en las que se emplean combustibles fósiles causan la misma contaminación térmica al generar la misma cantidad de electricidad.) También existe el riesgo potencial de hurto. El plutonio 239, un material fisionable, podría ser robado de las plantas de reprocesamiento y utilizarse para construir armas atómicas.

Los defensores del desarrollo de la energía nuclear arguyen que son muchas más las ventajas que los riesgos. Las plantas de energía nuclear no causan contaminación del aire con óxidos de azufre, nitrógeno, carbono y materia corpuscular, como lo hacen las plantas de energía eléctrica en las que se utilizan combustibles fósiles. La gran ventaja de los combustibles nucleares es la enorme cantidad de energía que liberan por unidad de masa de combustible. En la actualidad,

los reactores nucleares aportan alrededor del 22% de la energía eléctrica que se consume en Estados Unidos. En algunas partes de Europa, donde los recursos naturales de combustibles fósiles son más escasos, el empleo de la energía nuclear es muy superior; por ejemplo, en Francia y en Bélgica, cerca del 80% de la energía eléctrica se produce a partir de reactores nucleares. Tal parece que, por el agotamiento rápido de las reservas de combustibles fósiles, la energía nuclear y la energía solar van adquiriendo cada vez mayor importancia. Sin embargo, la mayor preocupación de la gente acerca de la energía nuclear puede ser indicio de que el crecimiento de la producción de energía nuclear en Estados Unidos tenga que esperar a que los avances tecnológicos superen los peligros restantes.

22.16 Fusión nuclear

La fusión, la unión de núcleos ligeros para formar núcleos más pesados, resulta favorable para los átomos muy ligeros. Tanto en la fisión como en la fusión, la energía que se libera equivale a la pérdida de masa que acompaña a las reacciones. En la fusión se producen cantidades de energía mucho mayores por unidad de masa de *átomos que reaccionan* que en la fisión.

La evidencia espectroscópica indica que el Sol es un reactor de fusión enorme que se compone del 73% de H, el 26% de He y el 1% de otros elementos. Se considera que en su reacción de fusión principal comprende la combinación de un deuterón, ${}^{2}_{1}\text{H}$, y un tritón, ${}^{3}_{1}\text{H}$, a temperaturas extremadamente altas para formar un núcleo de helio y un neutrón, con el desprendimiento de una cantidad enorme de energía

$$ {}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}n + 1.7 \times 10^{19}\ \text{kJ/mol de rxn} $$

Entonces, la energía solar es en realidad una forma de energía de fusión. En una reacción de fusión se desprende una cantidad enorme de energía. Compare la energía de la reacción de fusión de tritón/deuterón con la energía que se desprende cuando se quema una mol de metano del gas natural (consulte la sección 15.1).

$$ \text{CH}_4(\text{g}) + 2\text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}(\ell) + 890\ \text{kJ/mol de rxn} $$

En las reacciones de fusión se produce una cantidad de energía aun mayor por unidad de masa de átomos que reaccionan que en las reacciones de fisión. Sin embargo, sólo se inician a temperatura extremadamente alta. Esta es la razón de que a las reacciones de fusión a menudo se les llame reacciones **termonucleares**. La fusión del ${}^{2}_{1}\text{H}$ y ${}^{3}_{1}\text{H}$ tiene lugar a la menor temperatura que se conoce en una reacción de fusión y, aun así, es de 40 000 000 K. Estas temperaturas existen en el Sol y otras estrellas, pero es casi imposible realizarlas y contenerlas en la Tierra.

© Cortesía del Departamento Nacional de Seguridad Nuclear/Nevada Site Office

En la explosión de una bomba termonuclear (de hidrógeno) se libera una cantidad enorme de energía. Si se pudiera controlar este proceso, se contaría con cantidades ilimitadas de energía.

© Lawrence Livermore Laboratory

La fusión nuclear proporciona la energía de nuestro Sol y de otras estrellas. En el desarrollo de la fusión controlada como fuente práctica de energía se necesitan métodos para iniciar y controlar el proceso de fusión. Aquí, con el uso de un rayo láser muy potente pudo iniciarse una reacción de fusión en una cápsula blanco de 1 mm que contenía deuterio y tritio. En un estallido de 0.5 picosegundos, se produjeron 10^{13} neutrones en la reacción ${}^{2}_{1}\text{H} + {}^{3}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + {}^{1}_{0}n$.

Manejo de desechos nucleares

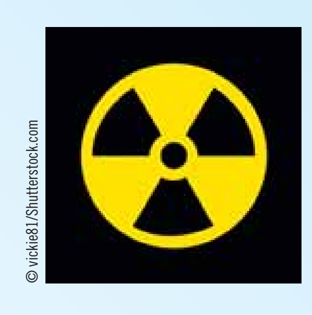
Algunos consideran que una carrera en el manejo de desechos nucleares es el peor de los trabajos que alguien podría desear. Sin embargo, cientos de técnicos han dedicado años de trabajo para resolver los problemas asociados con la energía nuclear. La mayor parte de los obstáculos son de tipo político. En Estados Unidos, las plantas nucleares generan el 23% de la electricidad. La mayor porción del desecho nuclear de alto nivel (DNAN) que proviene de plantas nucleares, en forma de combustible nuclear agotado (CNA), se genera en el medio este de Estados Unidos, donde vive mucha gente. El mejor lugar para el depósito de estos materiales es lejos de la gente, en un lugar seco y remoto, probablemente en el oeste de Estados Unidos, donde hay poca población (y menos votantes).

El CNA constituye cerca de la mitad del DNAN en Estados Unidos. La otra mitad proviene de la construcción y existencia de armas nucleares. Todo el DNAN es responsabilidad federal. Cerca del 90% de la radiactividad del desecho nuclear proviene del DNAN. El volumen mayor del desecho nuclear es desecho de bajo nivel (DBN) y el estado (o grupo de estados) donde se genera este desecho es el que se responsabiliza de él. El DBN no está bien definido: es todo lo que no sea DNAN ni desecho militar, y se compone de los desechos de hospitales, laboratorios farmacéuticos, laboratorios de investigación, vestimenta lunar, herramientas y desechos parecidos de las nucleoeléctricas. En el este de Estados Unidos, casi todo el DBN se encuentra en forma de perlas de plástico que constituyen las resinas de intercambio iónico que se emplean en las plantas nucleares para limpiar los diversos circuitos de agua empleados en la generación de energía.

Los desechos de plutonio del Laboratorio Nacional Los Álamos, al norte de Nuevo México, se transportaron por primera vez a la Planta Piloto para el Aislamiento de Residuos federal ubicada en Carlsbad en marzo de 1999. Los 270 kg de desecho eran ropa y latas contaminadas con plutonio que se empacaron en cajas y contenedores de acero inoxidable. La mayor parte del material provenía de la fabricación de baterías nucleares que se emplean en pruebas de espacio profundo por la NASA y se enterraron en depósitos separados en cavernas antiguas de sal a 0.8 km bajo la superficie del suelo.

Casi toda la atención se centra en el CNA por dos razones: es muy radiactivo y puede considerarse como problema "local" debido a que se genera donde viven consumidores de energía eléctrica. En Europa hay plantas de reprocesamiento para recuperar el material fisionable intacto y usarlo en combustible nuevo. Sin embargo, en Estados Unidos se abandonó esta práctica en la década de 1970, lo que explica en parte la acumulación de barras de combustible agotadas en las plantas nucleares de Estados Unidos.

Los estudios se centraron en la Montaña Yucca, Nevada, en el extremo oeste del Emplazamiento de Pruebas, debido a su adaptabilidad como depósito de desechos nucleares de CNA y de ciertos desechos militares. En julio del 2002, luego de que ambas cámaras del Congreso de Estados Unidos votaron la anulación de un veto del estado de Nevada, el presidente George W. Bush firmó el documento que declaraba a Montaña Yucca depósito central de desechos nucleares de la nación. Muchos líderes políticos y residentes de Nevada se opusieron terminantemente a este plan y cuestionaron severamente que los desechos nucleares pudieran mantenerse con seguridad fuera del medio ambiente humano durante 10 000 años, como lo exige la Ley Federal de Residuos Nucleares. El Congreso retiró el financiamiento para el proyecto de la Montaña Yucca en el 2011, pero la discusión acerca de dónde almacenar los desechos nucleares continúa.


© vickie81/Shutterstock.com

Muy poca gente entiende los números que describen el CNA. El volumen de todo el CNA podría llenar un estadio grande de futbol hasta una profundidad de 1.2 a 1.5 m, pero ninguna persona sensata pensaría confinar en un lugar tanto calor y radiactividad. Existen alrededor de 1000 isótopos de casi 100 elementos diferentes en el CNA y la mayor parte son radiactivos. Estos elementos decaen en elementos estables a diferente velocidad, con liberación de emisiones alfa, beta y gamma. Tomaría alrededor de 7000 años para que los CNA tengan sólo la radiactividad de las rocas y minerales que componen nuestro planeta.

Estos productos de fisión se almacenan en barras largas de titanio del diámetro de un lápiz que constituyen el cuerpo combustible de una planta de energía nuclear. Los operarios manejan con el uso de guantes el montaje del combustible antes de que ocurra la fisión. Sin embargo, luego de que el combustible se retira de un reactor nuclear el montaje de combustible se almacena en un estanque refrigerante de agua al lado del reactor al menos durante diez años. El almacenamiento interno de los montajes de combustible antiguos se hace en cascos de concreto construidos especialmente hasta que el gobierno federal se haga cargo de ellos y encuentre un lugar apropiado para almacenarlos.

Otras opciones que se han considerado para el DNAN comprenden la expulsión hacia el espacio exterior o el enterramiento en fosas submarinas profundas. El consenso mundial es que la mejor opción es el aislamiento geológico profundo.

Para los estudiantes en busca de retos, el manejo de los desechos nucleares es excelente. A continuación se dan algunos puntos clave para estudio y discusión:

- *Transporte de los desechos a su lugar de confinamiento*. ¿Debe hacerse en tren o en camión? ¿Debe anunciarse públicamente cuándo se transporta? ¿Existen medidas de respuesta establecidas en caso de accidente?
- *Sismicidad del sitio*. ¿Habrá actividad sísmica o volcánica significativa cerca del sitio en los próximos 10 000 años?
- *Hidrología*. ¿Existe evidencia suficiente que garantice que los radionúclidos no van a filtrarse en agua subterránea en grado significativo alguno?
- *Desarme*. ¿Debe convertirse finalmente el plutonio de armas nucleares "desarmadas" en combustible nuclear o debe inutilizarse de inmediato y enterrarse con otros DNAN?

Donald H. Williams
Hope College

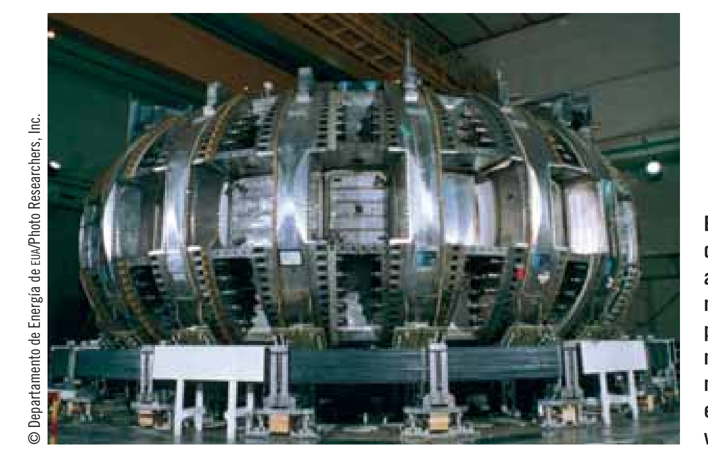
Las bombas termonucleares (llamadas bombas de fusión o bombas de hidrógeno) de energía increíble se han detonado en pruebas; pero, por fortuna, nunca en una guerra. En ellas, la explosión de una bomba de fisión suministra la energía de activación que se necesita.

Se espera que las reacciones de fusión puedan adecuarse para generar energía eléctrica doméstica.

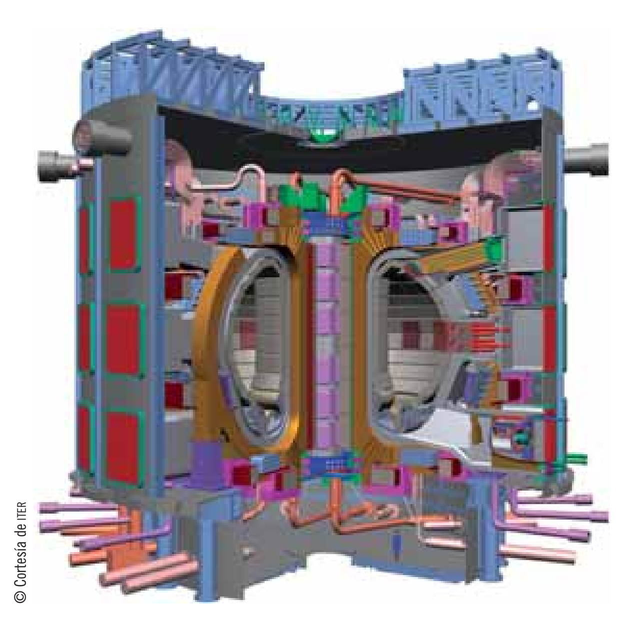
A causa de las temperaturas enormes que se requieren, no se conoce hasta ahora material estructural alguno en el que se puedan confinar estas reacciones. A estas temperaturas tan altas todas las moléculas se disocian y casi todos los átomos se ionizan, lo cual genera un nuevo estado de la materia que recibe el nombre de **plasma**. Un plasma de temperatura muy alta es tan caliente que funde y descompone todo lo que toca, incluso los componentes estructurales de un reactor. La innovación tecnológica que se requiere para la construcción de un reactor de fusión manejable probablemente representa el reto mayor que deben encarar las comunidades científica y de ingeniería.

► El plasma ha sido llamado el cuarto estado de la materia.

Los intentos recientes en la contención de plasmas de baja temperatura en campos magnéticos externos han tenido éxito y alientan a tener esperanzas. Sin embargo, la fusión como fuente práctica de energía es algo del futuro en el mejor de los casos. Las mayores ventajas de su uso serían 1) que puede encontrarse un suministro virtualmente inextinguible de combustible deuterio en los océanos y 2) que en las reacciones de fusión sólo se producirían radionúclidos de vida muy corta, principalmente tritio ($t_{1/2}$ = 12.3 años) de suerte que no existiría el problema de eliminación de desechos a largo plazo. De lograrse la fusión controlada, la humanidad se liberaría de su dependencia del uranio y combustibles fósiles.



El plasma de un reactor de fusión no debe tocar las paredes de su contenedor al vacío, el cual se vaporizaría. En el reactor de prueba de fusión Tokamak, el plasma se contiene dentro de un campo magnético en forma de dona. El campo magnético se genera mediante bobinas en forma de D alrededor del recipiente al vacío.



Diseño propuesto para un nuevo reactor Tokamak por construirse en Francia. Consulte http://www.iter.org/index.htm.

TÉRMINOS CLAVE

Acelerador lineal Dispositivo que se utiliza para acelerar partículas con carga a lo largo de una trayectoria recta.

Agua pesada Agua que contiene deuterio: un isótopo pesado del hidrógeno, ${}^{2}_{1}H$.

Banda de estabilidad Banda que aloja a núclidos estables (no radiactivos) en una gráfica del número de neutrones en función del número de protones (número atómico).

Barras de control Barras de materiales como cadmio o acero al boro que actúan como absorbentes de neutrones (no meramente moderadores), que se emplean en los reactores nucleares para controlar los flujos de neutrones y, por lo tanto, la velocidad de fisión.

Cámara de niebla Dispositivo para observar la trayectoria de partículas aceleradas a medida que las moléculas de vapor se condensan sobre las moléculas de aire ionizadas en sus trazos.

Captura de electrones Absorción de un electrón del primer nivel energético (*capa K*) por un protón para convertirse en un neutrón; también se conoce con los nombres de *captura K* y *emisión de positrones*.

Ciclotrón Dispositivo para acelerar partículas con carga a lo largo de una trayectoria en espiral.

Contador de centelleo Dispositivo que se emplea en la determinación cuantitativa de radiación.

Contador de Geiger-Müller Tipo de contador de ionización de gases que se emplea para detectar radiación.

Deficiencia de masa (Δm) Cantidad de materia que se convertiría en energía si un átomo se formara a partir de sus partículas componentes.

Elementos transuránicos Elementos con número atómico superior a 92 (uranio); ninguno se encuentra en la naturaleza y todos deben prepararse por bombardeo nuclear de otros elementos.

Emisión alfa Decaimiento radiactivo en el cual se desprenden partículas alfa del núcleo.

Emisión beta Decaimiento radiactivo en el cual un electrón es expulsado del núcleo para convertir un neutrón en un protón.

Emisión de positrones Véase *Captura de electrones*.

Energía de enlace (energía de enlace nuclear) Energía equivalente ($E = mc^2$) a la deficiencia de masa de un átomo.

Energía de enlace nuclear Energía equivalente a la deficiencia de masa; energía que se desprende en la formación de un átomo a partir de sus partículas subatómicas. Véase *Energía de enlace*.

Energía termonuclear Energía que se genera en reacciones de fusión nuclear.

Fechado radiactivo Método para calcular la antigüedad de objetos mediante la determinación de la proporción de las cantidades de un núclido padre y de uno de sus productos de decaimiento presentes en un objeto y relacionando la proporción con la antigüedad del objeto a través de cálculos de vida media.

Fisión nuclear Proceso en el cual un núcleo pesado se fragmenta en dos núcleos de masa intermedia con emisión de uno o más neutrones.

Fluorescencia Absorción de radiación de alta energía por una sustancia con emisión subsecuente de luz visible.

Fusión nuclear Combinación de núcleos ligeros para formar un núcleo pesado.

Marcador radiactivo Cantidad pequeña de un radioisótopo que sustituye a un isótopo no radiactivo del elemento de un compuesto cuyo trayecto (p. ej., en el cuerpo humano) o cuyos productos de descomposición pueden monitorearse por detección de radiactividad; también se conoce con el nombre de *radiofármaco*.

Masa crítica Masa mínima de un núclido fisionable en particular, en un volumen dado, que se requiere para mantener una reacción nuclear en cadena.

Moderador Sustancia como hidrógeno, deuterio, oxígeno o parafina capaz de desacelerar neutrones rápidos por colisión.

Neutrón lento Neutrón rápido desacelerado por colisión con un moderador.

Neutrón rápido Neutrón expulsado a energía cinética elevada en una reacción nuclear.

Nucleones Partículas que componen el núcleo; protones y neutrones.

Núclido hijo Núclido que se produce en un decaimiento nuclear.

Núclido padre Núclido que experimenta decaimiento nuclear.

Núclidos Formas atómicas distintas de todos los elementos (en contraste con los isótopos, los cuales son formas atómicas diferentes de un solo elemento).

Partícula alfa (α) Partícula que se compone de dos protones y dos neutrones; idéntica a un núcleo de helio.

Partícula beta (β) Un electrón emitido del núcleo cuando un neutrón decae a un protón y un electrón.

Plasma Estado físico de la materia que existe a temperaturas extremadamente altas, en el cual todas las moléculas están disociadas y casi todos los átomos están ionizados.

Positrón Partícula nuclear que posee la masa de un electrón, pero con carga opuesta.

Radiación Emisión de partículas o rayos de alta energía en procesos de decaimiento nuclear.

Radiactividad Desintegración espontánea de núcleos atómicos.

Radioisótopo Isótopo radiactivo de un elemento.

Radionúclido Núclido radiactivo.

Rayos gamma (γ) Radiación electromagnética de alta energía.

Reacción en cadena Reacción que, una vez iniciada, se mantiene por sí misma y se expande.

Reacción nuclear Reacción que comprende un cambio en la composición de un núcleo; puede haber absorción o emisión de una cantidad enorme de energía.

Reactor nuclear Sistema en el cual las reacciones controladas de fisión nuclear generan energía calorífica en gran escala, la que a continuación se transforma en energía eléctrica.

Reactor reproductor Reactor de fisión en el que se produce más material fisionable del que se consume.

Trasmutación artificial Reacción nuclear inducida por medios artificiales por bombardeo con partículas subatómicas o con núcleos pequeños a un núcleo.

Vida media de un radionúclido Tiempo que debe transcurrir para que la mitad de una muestra dada experimente decaimiento radiactivo.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Estabilidad nuclear y radiactividad

1. Defina y compare la fisión nuclear y la fusión nuclear. Describa brevemente el uso actual de la fisión y fusión nucleares.

2. Mencione la diferencia entre radiactividad natural e inducida. Utilice la tabla periódica para identificar la posición de aquellos elementos que resultan de la radiactividad inducida.

3. ¿En qué difieren las reacciones nucleares de las reacciones químicas ordinarias?

4. ¿Cuál es la ecuación en la que se relacionan la materia y la energía? ¿Qué representa cada término de esta ecuación?

5. ¿Qué es deficiencia de masa? ¿Qué es energía de enlace? ¿Cuál es la relación entre ambas?

6. ¿Qué son los nucleones? ¿Qué relación existe entre el número de protones y el número atómico? ¿Cuál es la relación entre el número de protones, el número de neutrones y el número de masa?

7. Defina el término “energía de enlace por nucleón”. ¿Cómo puede usarse esta magnitud para comparar la estabilidad de los núcleos?

8. Describa la forma general de la gráfica de la energía de enlace por nucleón en función del número de masa.

9. *a*) Describa en forma breve la gráfica del número de neutrones en función del número atómico (de los núclidos estables). Interprete la observación de que la gráfica exhibe una banda en forma escalonada. *b*) Describa el significado de “números mágicos” de los nucleones.

10. El potasio, $Z = 19$, se compone de varios isótopos naturales: ^{39}K, ^{40}K y ^{41}K. Identifique el (los) isótopo(s) del potasio que sea(n) probablemente más estable(s) y cuál(es) tiende(n) a decaer.

11. El platino, $Z = 78$, se compone de varios isótopos naturales: ^{190}Pt, ^{192}Pt, ^{194}Pt, ^{195}Pt, ^{196}Pt y ^{198}Pt. Identifique el(los) isótopo(s) del potasio que sea(n) probablemente más estable(s) y cuál(es) tiende(n) a decaer.

12. Indique el tipo de emisión y el producto de decaimiento predecibles para cada isótopo inestable del ejercicio 10.

13. Indique el tipo de emisión y el producto de decaimiento predecibles para cada isótopo inestable del ejercicio 11.

14. La masa real de un átomo de ^{62}Ni es de 61.9283 uma. *a*) Calcule la deficiencia de masa en uma/átomo y en g/mol de este isótopo. *b*) ¿Cuál es la energía de enlace nuclear en kJ/mol de este isótopo?

15. La masa real de un átomo de ^{108}Pd es de 107.90389 uma. *a*) Calcule la deficiencia de masa en uma/átomo y en g/mol de este isótopo. *b*) ¿Cuál es la energía de enlace nuclear en kJ/mol de este isótopo?

16. Calcule lo siguiente del ^{64}Zn (masa real = 63.9291 uma): *a*) deficiencia de masa en uma/átomo, *b*) deficiencia de masa en g/mol, *c*) energía de enlace en J/átomo, *d*) energía de enlace en kJ/mol, *e*) energía de enlace en MeV/nucleón.

17. Calcule lo siguiente del ^{49}Ti (masa real = 48.94787 uma): *a*) deficiencia de masa en uma/átomo, *b*) deficiencia de masa en g/mol, *c*) energía de enlace en J/átomo, *d*) energía de enlace en kJ/mol, *e*) energía de enlace en MeV/nucleón.

18. Calcule la energía de enlace nuclear en kJ/mol de las especies siguientes: *a*) $^{127}_{53}I$; *b*) $^{81}_{35}Br$; *c*) $^{35}_{17}Cl$. Las masas atómicas son: 126.9044 uma, 80.9163 uma y 34.96885 uma, respectivamente.

19. Repita el ejercicio 18 para *a*) $^{36}_{16}S$, *b*) $^{39}_{19}K$ y *c*) $^{24}_{12}Mg$. Sus masas atómicas respectivas son: 35.96709 uma, 38.96371 uma y 23.98504 uma. ¿Cuál de estos núclidos posee la mayor energía de enlace por nucleón?

20. Compare el comportamiento de las radiaciones α, β y γ *a*) en un campo eléctrico, *b*) en un campo magnético y *c*) respecto de la capacidad para penetrar varios materiales de blindaje, como una hoja de papel y concreto. ¿Cuál es la composición de cada tipo de radiación?

© Charles D. Winters

Contador de Geiger-Müller

21. ¿Por qué las partículas α que absorbe el cuerpo humano son tan peligrosas para éste?

22. Mencione algunos radionúclidos que tengan uso médico y señale ese uso.

23. Describa la manera en que los radionúclidos se emplean en *a*) la investigación, *b*) la agricultura y *c*) la industria.

24. Mencione y describa cuatro métodos de detección de radiación.

25. Describa cómo *a*) en la fisión nuclear y *b*) en la fusión nuclear se generan núcleos más estables.

26. ¿Qué evidencia da sustento a la teoría de que los nucleones están distribuidos en “capas” o niveles energéticos en el núcleo?

Reacciones nucleares

27. Considere un núclido radiactivo con una proporción neutrones/protones mayor que la de los isótopos estables de ese elemento. ¿Qué modo(s) de decaimiento puede(n) esperarse de este núclido? ¿Por qué?

28. Repita el ejercicio 27 para un núclido con una proporción neutrones/protones menor que la de los isótopos estables.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

29. Calcule la relación neutrones/protones de los núclidos radiactivos siguientes, y prediga en qué forma podrían decaer estos núclidos: *a)* ${}^{13}_{5}\text{B}$ (los números de masa estables del B son de 10 y 11); *b)* ${}^{92}_{38}\text{Sr}$ (los números de masa estables del Sr están entre 84 y 88); *c)* ${}^{192}_{82}\text{Pb}$ (los números de masa estables del Pb están entre 204 y 208).

30. ¿Qué partícula se emite en las siguientes reacciones nucleares? Escriba una ecuación para cada reacción.
a) Oro 198 decae a mercurio 198.
b) Radón 222 decae a polonio 218.
c) Cesio 137 decae a bario 137.
d) Indio 110 decae a cadmio 110.

31. Escriba los símbolos de los núclidos que se forman en los decaimientos radiactivos siguientes (β se refiere a un e^-).
a) ${}^{125}\text{Sn} \xrightarrow{-\beta}$
b) ${}^{13}\text{C} \xrightarrow{-n}$
c) ${}^{11}\text{B} \xrightarrow{-\gamma}$
d) ${}^{147}\text{Sm} \xrightarrow{-\alpha}$
e) ${}^{184}\text{Ir} \xrightarrow{-p}$
f) ${}^{40}_{19}\text{K} \xrightarrow{-\beta}$

32. Prediga el tipo de decaimientos que esperaría para los radionúclidos siguientes: *a)* ${}^{60}_{27}\text{Co}$ (relación *n/p* demasiado alta); *b)* ${}^{20}_{11}\text{Na}$ (relación *n/p* demasiado baja); *c)* ${}^{222}_{86}\text{Rn}$; *d)* ${}^{67}_{29}\text{Cu}$; *e)* ${}^{238}_{92}\text{U}$; *f)* ${}^{11}_{6}\text{C}$.

33. Hay solamente cuatro núclidos que se encuentran en forma natural (entre 263) que poseen un número impar tanto de protones como de neutrones. Se encuentran también entre los primeros siete elementos y todos tienen el mismo número de neutrones y protones. Mencione el símbolo de esos núclidos.

34. Escriba el símbolo que falta en las reacciones de bombardeo nuclear siguientes.
a) ${}^{96}_{42}\text{Mo} + {}^{4}_{2}\text{He} \longrightarrow {}^{100}_{43}\text{Tc} + \underline{?}$
b) ${}^{59}_{27}\text{Co} + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{56}_{25}\text{Mn} + \underline{?}$
c) ${}^{23}_{11}\text{Na} + \underline{?} \longrightarrow {}^{23}_{12}\text{Mg} + {}^{1}_{0}n$
d) ${}^{209}_{83}\text{Bi} + \underline{?} \longrightarrow {}^{210}_{84}\text{Po} + {}^{1}_{0}n$
e) ${}^{238}_{92}\text{U} + {}^{16}_{8}\text{O} \longrightarrow ? + 5\,{}^{1}_{0}n$

35. Escriba el símbolo que falta en las reacciones de bombardeo nuclear siguientes.
a) ${}^{26}_{?}\text{Mg} + \underline{?} \longrightarrow {}^{26}_{?}\text{Al} + {}^{1}_{0}n$
b) $\underline{?} + {}^{1}_{1}\text{H} \longrightarrow {}^{29}_{14}\text{Si} + {}^{0}_{0}\gamma$
c) ${}^{232}_{90}\text{Th} + \underline{?} \longrightarrow {}^{240}_{96}\text{Cm} + 4\,{}^{1}_{0}n$
d) ${}^{40}_{18}\text{Ar} + ? \longrightarrow {}^{43}_{?}\text{K} + {}^{1}_{1}\text{H}$

36. Escriba el símbolo de los núclidos hijo de las reacciones de bombardeo nucleares siguientes: *a)* ${}^{60}_{28}\text{Ni}\ (n, p)$; *b)* ${}^{98}_{42}\text{Mo}\,({}^{1}_{0}n, \beta)$; *c)* ${}^{35}_{17}\text{Cl}(p, \alpha)$.

37. Escriba el símbolo de los núclidos hijo de las reacciones de bombardeo nucleares siguientes: *a)* ${}^{20}_{10}\text{Ne}\ (\alpha, \gamma)$; *b)* ${}^{15}_{7}\text{N}\ (p, \alpha)$; *c)* ${}^{10}_{5}\text{B}\ (n, \alpha)$.

38. Escriba la ecuación nuclear de los procesos de bombardeo siguientes: *a)* ${}^{14}_{7}\text{N}\ (\alpha, p)\ {}^{17}_{8}\text{O}$; *b)* ${}^{106}_{46}\text{Pd}\ (n, p)\ {}^{106}_{45}\text{Rh}$; *c)* ${}^{23}_{11}\text{Na}\ (n, \beta^-)$ X. Identifique X.

39. Repita el ejercicio 38 para lo siguiente: *a)* ${}^{113}_{48}\text{Cd}\ (n, \gamma)\ {}^{114}_{48}\text{Cd}$; *b)* ${}^{6}_{3}\text{Li}\ (n, \alpha)\ {}^{3}_{1}\text{H}$; *c)* ${}^{2}_{1}\text{H}\ (\gamma, p)$ X. Identifique X.

40. Escriba el número de masa, el número atómico y el símbolo de la partícula faltante en cada una de las ecuaciones nucleares.
a) ${}^{242}_{94}\text{Pu} \longrightarrow {}^{4}_{2}\text{He} + ____$
b) $____ \longrightarrow {}^{32}_{16}\text{S} + {}^{0}_{-1}e$
c) ${}^{252}_{98}\text{Cf} + ____ \longrightarrow 3\,{}^{1}_{0}\text{n} + {}^{259}_{103}\text{Lr}$
d) ${}^{55}_{26}\text{Fe} + ____ \longrightarrow {}^{55}_{25}\text{Mn}$
e) ${}^{15}_{8}\text{O} \longrightarrow ____ + {}^{0}_{+1}e$

41. Resuma el cambio nuclear que tiene lugar en los siguientes tipos de emisiones radiactivas determinando las expresiones algebraicas (*a* o *z*) que deben colocarse en los cuadros de número de masa y el número atómico para completar la ecuación nuclear.
beta: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{0}_{-1}\beta$
positrón: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{0}_{+1}\beta$
alfa: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{4}_{2}\alpha$
protón: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{1}_{1}p$
neutrón: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{1}_{0}\eta$
gamma: ${}^{a}_{z}\text{X} \rightarrow {}^{\square}_{\square}\text{Y} + {}^{0}_{0}\gamma$

42. Escriba la ecuación nuclear de los procesos siguientes: *a)* emisión β^- del ${}^{63}_{28}\text{Ni}$, *b)* fusión de dos iones de deuterio para formar ${}^{3}_{2}\text{He}$ y un neutrón, *c)* núclido que se bombardea con un neutrón para dar ${}^{7}_{3}\text{Li}$ y una partícula α (identifique el núclido desconocido), *d)* bombardeo de ${}^{14}_{7}\text{N}$ con un neutrón para formar tres partículas α y un átomo de tritio.

43. Escriba la ecuación nuclear de los procesos siguientes: *a)* decaimiento α de ${}^{220}_{86}\text{Rn}$, *b)* emisión de positrones del ${}^{110}_{49}\text{In}$, *c)* bombardeo de ${}^{127}_{53}\text{I}$ con un protón para dar ${}^{121}_{54}\text{Xe}$ y siete neutrones, *d)* fusión de deuterio y tritio para formar una partícula α y un neutrón, *e)* bombardeo de ${}^{95}_{42}\text{Mo}$ con un protón para dar ${}^{95}_{43}\text{Tc}$ y radiación (identifique esta radiación).

Kit de prueba para detectar radón

44. El "radioactinio" se produce en la serie de los actínidos a partir de ${}^{235}_{92}\text{U}$ mediante la emisión sucesiva de una partícula α, una partícula β^-, una partícula α y una partícula β^-. ¿Cuáles son el símbolo, número atómico y número de masa del "radioactinio"?

45. Un elemento alcalinotérreo (grupo 2A) es radiactivo y experimenta decaimiento radiactivo por emisión sucesiva de tres partículas α. ¿A qué grupo de la tabla periódica pertenece el elemento que se forma?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

46. En la reacción nuclear del californio 249 y carbono 12, se forma un núclido del elemento rutherfordio, ${}^{257}_{104}Rf$ con emisión de cuatro neutrones. Este nuevo núclido decae con rapidez por emisión de una partícula α. Escriba la ecuación de cada una de estas reacciones nucleares.
47. Escriba la información faltante para completar las ecuaciones siguientes.
   a) ${}^{187}_{75}Re + \beta \longrightarrow \underline{?}$
   b) ${}^{243}_{95}Am + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{244}_{?}Cm + \underline{?} + \gamma$
   c) ${}^{35}_{17}Cl + \underline{?} \longrightarrow {}^{32}_{16}S + {}^{4}_{2}He$
   d) ${}^{53}_{24}Cr + {}^{4}_{2}He \longrightarrow {}^{1}_{0}n + \underline{?}$
48. Escriba las ecuaciones nucleares balanceadas de:
   a) la pérdida en el Th 230 de una partícula alfa
   b) la pérdida en el plomo 210 de una partícula beta
   c) la fisión del U 235 en la que se produce Ba 140, otro núcleo y un exceso de dos neutrones
   d) la captura K del Ar 37.
49. Describa el funcionamiento de *a*) los ciclotrones y *b*) los aceleradores lineales.

Velocidad de decaimiento

50. ¿Qué representa la vida media de un radionúclido? ¿Cómo se compara la estabilidad relativa de los radionúclidos en términos de la vida media?
51. ¿Por qué todos los decaimientos radiactivos deben ser de primer orden?
52. Describa el proceso mediante el cual se llega a la relación (constante) de estado estacionario entre carbono 14 y carbono 12 (no radiactivo) en las plantas y organismos vivos. Describa el método de fechado por radiocarbono. ¿Qué factores limitan el uso de este método?
53. Si la vida media de una sustancia radiactiva es 3.0 horas, ¿cuántas horas tomará el decaimiento del 99% de la muestra?
54. La vida media del ${}^{11}_{6}C$ es de 20.3 min. ¿Qué tiempo tardaría el decaimiento del 92.5% de una muestra? ¿Cuánto tiempo llevaría el decaimiento del 99% de la muestra?
55. La actividad de una muestra de tritio disminuye el 5.5% después de un año. ¿Cuál es la vida media del ${}^{3}_{1}H$?
56. Un isótopo muy inestable del berilio, ${}^{8}Be$, experimenta emisión con una vida media de 0.07×10^{-15} s (0.07 fs). ¿Cuánto tiempo tardaría en decaer el 99.90% de una muestra de ${}^{8}Be$ de 3.0 μg?
57. La actividad del ${}^{14}_{6}C$ de un artefacto de un cementerio fue de 8.6/min · gC. La vida media del ${}^{14}_{6}C$ es de 5730 años y la actividad actual del ${}^{14}_{6}C$ es de 16.1 /min · gC (esto es, 16.1 desintegraciones por minuto por gramo de carbono). ¿Cuál es la antigüedad del artefacto?
58. El oro 198 se usa para el diagnóstico de problemas hepáticos. La vida media del ${}^{198}Au$ es 2.69 días. Si se comienza con 2.8 μg de este isótopo del oro, ¿qué masa queda tras 10.8 días?
59. En el análisis de una hormiga atrapada en un trozo de ámbar se encontraron 14.0 desintegraciones de ${}^{14}_{6}C$/min · gC, en tanto que una hormiga viva de la misma especie produce 16.0 desintegraciones por minuto por gramo de carbono. Calcule la edad aproximada de la hormiga fosilizada. La vida media del carbono 14 es de 5730 años.
60. El límite práctico en fechado de objetos por carbono 14 es de alrededor de 50 000 años, ya que objetos más antiguos presentan demasiada poca actividad para ser fechados con precisión. Dado que la vida media del carbono 14 es de 5730 años, ¿qué fracción aproximada del carbono 14 que se encontraba en un objeto hace 50 000 años sigue siendo ahora carbono 14?
61. El estroncio 90 es uno de los radionúclidos peligrosos que se generan en las explosiones de fisión nuclear. Este decae por emisión beta con una vida media de 28 años. ¿Cuánto tiempo tardaría en desintegrarse el 99.0% de una muestra dada liberada en una prueba atmosférica de una bomba atómica?
62. El carbono 14 decae por emisión beta con una vida media de 5730 años. Suponiendo que un cierto objeto que tenía 8.50 μg de carbono 14 y ahora contiene 0.76 μg de carbono 14, ¿qué tan antiguo es el objeto?

Fisión y fusión

63. Describa brevemente un proceso de fisión nuclear. ¿Cuáles son los dos materiales fisionables más importantes?
64. ¿Qué es una reacción en cadena? ¿Por qué los procesos de fisión nuclear se consideran reacciones en cadena? ¿Cuál es la masa crítica de un material fisionable?
65. ¿Dónde se observan procesos continuos de fusión nuclear? ¿Cuál es la reacción principal que tiene lugar en estas fuentes?
66. La reacción que tuvo lugar en la primera bomba de fusión fue ${}^{7}_{3}Li\,(p, \alpha)X$. *a*) Escriba la ecuación completa del proceso e identifique el producto X. *b*) Las masas atómicas son: ${}^{1}_{1}H$, 1.007825 uma; partícula α, 4.00260 uma; y ${}^{7}_{3}Li$, 7.01600 uma. Calcule la energía de la reacción en kJ/mol.
67. Haga un resumen del funcionamiento de una bomba atómica e incluya cómo se inicia la explosión.
68. Discuta los pros y contras del uso de la energía nuclear en lugar de otros tipos más convencionales de energía basados en combustibles fósiles.
69. Describa y ejemplifique las características esenciales de un reactor nuclear de agua ligera.
70. ¿Cómo se separa el uranio 235 fisionable del uranio 238 no fisionable?
71. Indique las diferencias entre moderadores y barras de control de reactores nucleares.
72. ¿Cuáles son las ventajas y desventajas principales de la fusión como una fuente potencial de energía en comparación con la fisión? ¿Cuál es el problema tecnológico principal que debe resolverse para permitir el desarrollo de un reactor de fusión?
73. ▲ Calcule la energía de enlace, en kJ/mol de nucleones, de los isótopos siguientes: *a*) ${}^{15}_{8}O$ con masa de 15.00300 uma; *b*) ${}^{16}_{8}O$ con masa de 15.99491 uma; *c*) ${}^{17}_{8}O$ con masa de 16.99913 uma; *d*) ${}^{18}_{8}O$ con masa de 17.99915 uma; *e*) ${}^{19}_{8}O$ con masa de 19.0035 uma. ¿Cuál de estos se esperaría que fuera el más estable?
74. ▲ La primera transformación nuclear (que Rutherford descubrió) puede representarse mediante la notación abreviada ${}^{14}_{7}N\ (\alpha, p)\ {}^{17}_{8}O$. *a*) Escriba la ecuación nuclear correspondiente de este proceso. Las masas atómicas respectivas son: ${}^{14}_{7}N$, 14.00307 uma; ${}^{4}_{2}He$, 4.00260 uma; ${}^{1}_{1}H$,

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

1.007825 uma y $^{17}_{8}O$, 16.99913 uma. *b*) Calcule el cambio de energía de esta reacción en kJ/mol.

75. Una serie de reacciones propuesta (que se conoce con el nombre de ciclo del carbono-nitrógeno) que puede ser importante en la región más caliente del interior del Sol es

$$^{12}C + {}^{1}H \longrightarrow A + \gamma$$
$$A \longrightarrow B + {}^{0}_{+1}e$$
$$B + {}^{1}H \longrightarrow C + \gamma$$
$$C + {}^{1}H \longrightarrow D + \gamma$$
$$D \longrightarrow E + {}^{0}_{+1}e$$
$$E + {}^{1}H \longrightarrow {}^{12}C + F$$

Identifique las especies de *A* a *F*.

76. ▲ El producto estable final de decaimiento del ^{238}U es el ^{206}Pb. Se encontró que cierta muestra de la mena pechblenda contenía átomos de ^{238}U y ^{206}Pb en proporción de 67.8 átomos de ^{238}U:32.2 átomos de ^{206}Pb. Suponiendo que todo el ^{206}Pb proviene del decaimiento del uranio y que no se ha perdido ni U ni Pb a causa de agentes atmosféricos, ¿cuál es la antigüedad de la roca? La vida media del ^{238}U es de 4.51×10^9 años.

77. ▲ Calcule la energía que se desprende en la reacción de fisión

$$^{235}_{92}U \rightarrow {}^{90}_{38}Sr + {}^{144}_{58}Ce + {}^{1}_{0}n + 4\,{}^{0}_{-1}e$$

La masa real de las especies en uma son: $^{235}_{92}U$, 235.0439; $^{90}_{38}Sr$, 89.8869; $^{144}_{58}Ce$, 143.8817; $^{1}_{0}n$, 1.0087; $^{0}_{-1}e$, 0.0005486.

78. ▲ Demuestre mediante cálculo qué reacción produce la cantidad más grande de energía por unidad de masa atómica del material reactivo.

fisión: $^{235}_{92}U + {}^{1}_{0}n \rightarrow {}^{94}_{40}Zr + {}^{140}_{58}Ce + 6\,{}^{0}_{-1}e + 2\,{}^{1}_{0}n$

fusión: $2\,{}^{2}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{1}H + {}^{1}_{1}H$

Las masas atómicas son: $^{0}{}_{-1}e$, 235.0439 uma; $^{235}_{92}U$, 93.9061 uma; $^{94}_{40}Zr$, 139.9053 uma; $^{140}_{58}Ce$, 3.01605 uma; $^{3}_{1}H$, 1.007825 uma; $^{1}_{1}H$, 2.0140 uma; $^{2}_{1}H$, 1.0087; $_{-1}^{0}e$, 0.0005486.

79. ▲ El potasio 40 decae a argón 40 con una vida media de 1.3×10^9 años. ¿Cuál es la edad de una muestra de roca lunar que contiene estos isótopos en proporción de 33.4 átomos de ^{40}K:66.6 átomos de ^{40}Ar? Suponga que originalmente no había argón en la muestra y que tampoco se ha perdido cantidad alguna por exposición a la intemperie.

Ejercicios conceptuales

80. Tanto las plantas de energía nucleares como las convencionales generan desechos que pueden ser perjudiciales para el ambiente. Escriba sobre estos desechos y los problemas actuales que generan.

81. Si la Tierra tiene una antigüedad de 4.5×10^9 años y la cantidad de radiactividad de una muestra va disminuyendo con el tiempo, ¿cómo es posible que no hubieran quedado en la Tierra elementos radiactivos con vida media de menos de unos cuantos millones de años?

82. ¿Qué tipo común de emisión radiactiva no consiste en materia?

83. ¿Cuál es la diferencia entre el proceso de generación de electricidad de la fisión nuclear y el de generación de electricidad mediante quema de carbón?

Construyendo su conocimiento

84. ¿Por qué el fechado por carbono 14 no es exacto para estimar la edad de un material con más de 50 000 años de antigüedad?

85. El polonio 210 decae en Pb 206 por emisión alfa. Su vida media es 138 días. ¿Qué volumen de helio a 25 °C y 1.2 atm se obtendría de una muestra de 25.00 gr de Po 210 que ha estado en decaimiento 75 horas?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

86. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información acerca de la extracción de uranio. ¿Qué dos países producen casi la mitad de todo el uranio que se extrae en todo el mundo? ¿Cuál es el tipo de extracción de uranio más común? (*Sugerencia*: ¿Es por excavación abierta, por lixiviación o algún otro?

87. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre compuestos volátiles de uranio. Los isótopos de uranio se separan aprovechando la ventaja del principio de que los gases de masas distintas se difunden con rapidez diferente. ¿Qué compuesto volátil de uranio se usa en la separación de sus isótopos? ¿Qué es el "pastel amarillo"?

88. Vaya a **http://www.woodrow.org/teachers/chemistry/institutes/1992** y en la sección de "Nuclear Chemistry" (Química nuclear), teclee Frederic Joliot-Curie o busque un sitio web de historia de la ciencia donde se describa la vida de Frederic Joliot-Curie.

a) Además de estar casados, ¿cuál fue la relación entre *madame* Curie y Frederic Joliot-Curie?

b) ¿Qué evidencia química proporcionó Frederic Joliot-Curie para demostrar que había tenido lugar la trasmutación?

89. Vaya a **http://www.energy.gov** y escriba "fussion" (fusión) en la ventana de búsqueda; vaya a la "fusion home page" o acceda a un sitio web asociado con el "U. S. Fusion Energy Sciences Program" (Programa de Ciencias para la Energía de Fusión de EUA).

a) ¿Cuál es la misión del programa?

b) ¿A qué departamento federal pertenece el programa?

90. Utilice el *Manual de química y física* y busque los productos de decaimiento y vida media que se piden a continuación.

a) El Cm 244 decae en tres etapas, cada una con emisión de una partícula alfa, para dar Th 232. Escriba la ecuación de cada etapa de decaimiento.

b) ¿Cuál es la vida media de cada producto formado?

c) ¿Cuál es la vida media del Cm 244?

91. Una versión en página completa del mapa de las zonas de radón se encuentra disponible en la página web del Organismo de Protección Ambiental de Estados Unidos (EPA), http://www.epa.gov/radon/zonemap.html. ¿Cuál es el índice de radón promedio predicho para los condados donde se encuentra su universidad y su casa? Si los números son bajos, ¿esto significa que no debe preocuparse de la exposición a radón?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Química orgánica I: fórmulas, nomenclatura y propiedades

23

Las ceras son alcanos, alcoholes y ácidos carboxílicos lineales de gran masa molecular.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de:

- Describir los hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos), su estructura y nomenclatura
- Describir los hidrocarburos insaturados (alquenos y alquinos), su estructura y nomenclatura
- Dibujar y dar nombre a isómeros de constitución de los alcanos
- Dibujar y dar nombre a isómeros de constitución y geométricos de los alquenos
- Describir y dar nombre a algunos hidrocarburos aromáticos; benceno, aromáticos condensados y compuestos aromáticos sustituidos
- Describir algunos grupos funcionales comunes y dar nombre a compuestos de los siguientes tipos: haluros, alcoholes y fenoles, aldehídos y cetonas, aminas, ácidos carboxílicos y algunos de sus derivados
- Identificar ejemplos de los cuatro tipos fundamentales de reacciones orgánicas: sustitución, adición, eliminación y polimerización
- Describir algunos usos de los cuatro tipos fundamentales de reacciones orgánicas y de algunos compuestos que se preparan mediante cada tipo de reacción
- Identificar algunos polímeros comunes y las reacciones mediante las cuales se forman; reconocer los monómeros a partir de los cuales se forman

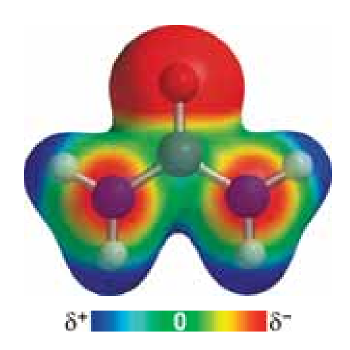
La **química orgánica** es el estudio de los compuestos que contienen carbono y que poseen enlaces C — C o C — H y en ocasiones algunos otros elementos como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y los halógenos. ¿Por qué toda una rama de la química se dedica al comportamiento de los compuestos de un solo elemento? La respuesta tiene dos vertientes: 1) existen muchos más compuestos que contienen carbono que los que no lo tienen (se han identificado más de 20 millones de compuestos orgánicos), y 2) las moléculas que contienen carbono pueden ser mucho más grandes y complejas (una molécula de metano contiene cinco átomos por molécula y el ADN contiene decenas de miles de millones de átomos por molécula).

Inicialmente, el término "orgánico" se utilizó para describir los compuestos de origen vegetal o animal, y el término "inorgánico" para los compuestos provenientes de minerales. En 1828, Friedrich Wöhler (1800-1882) sintetizó urea al hervir cianato de amonio con agua.

$$\underset{\text{(un compuesto inorgánico)}}{\text{cianato de amonio}} \quad NH_4OCN \xrightarrow[\text{hervir}]{H_2O} H_2N-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-NH_2 \quad \underset{\text{(un compuesto orgánico)}}{\text{urea}}$$

Esto eliminó la teoría que sostenía que sólo los organismos vivos podían formar compuestos orgánicos. En la actualidad, muchos compuestos orgánicos se obtienen a partir de materiales inorgánicos.

En cada aspecto de la vida humana se encuentran compuestos orgánicos. Toda la vida se basa en una interrelación compleja de miles de sustancias orgánicas, desde compuestos sencillos, como azúcares, aminoácidos y grasas, hasta los más complejos, como las enzimas que catalizan las reacciones químicas de los seres vivos o las gigantescas moléculas de ADN que heredan la información genética de una generación a otra. Los alimentos que ingerimos (incluidos muchos aditivos), la ropa que vestimos, los plásticos y polímeros que están por todos lados, los medicamentos que salvan vidas, el papel en que escribimos, los combustibles, además de muchos de nuestros venenos, plaguicidas, colorantes, jabones y detergentes; todos implican química orgánica.



La urea (H_2N — CO — NH_2) es el principal producto de desecho del metabolismo de los compuestos nitrogenados en mamíferos. Se elimina en la orina; un humano puede excretar alrededor de 30 gramos de urea en 24 horas.

La mayoría piensa que el petróleo y el gas natural dan lugar sólo a combustibles, pero muchos de los materiales orgánicos sintéticos también se derivan de estas dos fuentes. Más de la mitad de los 50 productos químicos comerciales más importantes son compuestos orgánicos que se obtienen por esta vía. Sin lugar a dudas, algún día el petróleo y el gas natural serán más valiosos como materias primas en la síntesis orgánica que como fuentes de combustibles. En tal caso, será muy lamentable la demora que hemos tenido en desarrollar fuentes alternativas de energía, mientras que se han estado quemando cantidades enormes de nuestro petróleo y depósitos de gas natural como combustibles.

Tabla 23.1 Hibridación del carbono en la formación de enlaces covalentes

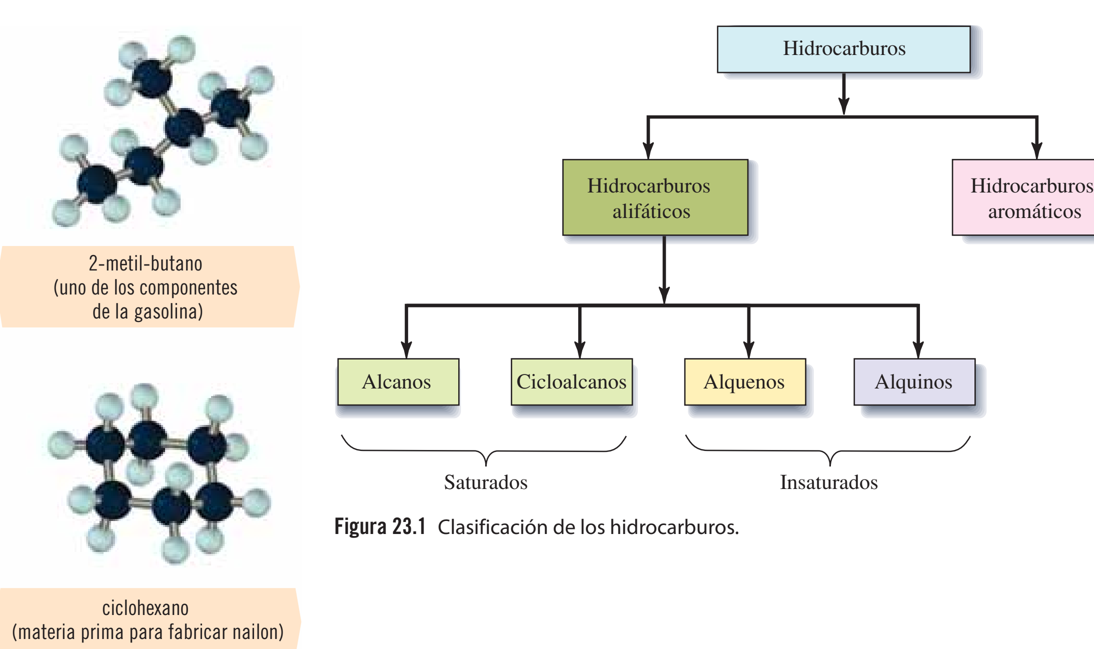
Hibridación y geometría resultante	Orbitales que ocupa cada átomo de C		Enlaces que forma cada átomo de C	Ejemplo
sp^3, tetraédrica	cuatro orbitales híbridos sp^3		cuatro enlaces σ	etano
sp^2, plana trigonal	tres orbitales híbridos sp^2, un orbital p		tres enlaces π, un enlace π	etileno
sp^2, lineal	dos orbitales híbridos sp, dos orbitales p		dos enlaces σ, dos enlaces π	acetileno H—C≡C—H

Un átomo de carbono tiene cuatro electrones en su capa más externa con una configuración electrónica en su estado fundamental de $1s^22s^22p^2$. El átomo de C puede adquirir una configuración estable al formar cuatro enlaces covalentes. Como se vio en el capítulo 8, cada átomo de C puede formar enlaces sencillos, dobles o triples utilizando varias hibridaciones. En la tabla 23.1 se resumen los enlaces del carbono mediante ejemplos que se vieron en los capítulos 7 y 8. El carbono es único entre los elementos en cuanto a que forma enlaces con átomos similares y a la diversidad de compuestos que resultan de estos enlaces; es muy raro que algún elemento, salvo el carbono, forme enlaces con átomos iguales. El carbono forma cadenas largas, cadenas ramificadas y anillos que también pueden tener unidas otras cadenas. Se conoce una enorme variedad de compuestos que contienen carbono.

A pesar de que se conocen millones de compuestos orgánicos, los elementos que los forman son unos cuantos: C e H; con frecuencia N, O, S, P o un halógeno; y algunas veces otro elemento. El gran número y variedad de compuestos orgánicos son el resultado de las diversas *estructuras*, o distribuciones de los átomos, que son posibles. Las propiedades físicas y químicas de los compuestos orgánicos dependen de la estructura de sus moléculas; por lo tanto, saber sobre las estructuras y los enlaces es la base para comprender y sistematizar la química orgánica.

En este libro se ofrecerá únicamente una breve introducción a la química orgánica, por lo que se organizarán los compuestos orgánicos en los tipos o "familias" más comunes según sus características estructurales y se aprenderá a dar nombre a varios tipos de compuestos. En este capítulo y en el siguiente se presentarán algunas de las reacciones típicas de las sustancias orgánicas.

La base de las moléculas orgánicas es un esqueleto de enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno. Muchos compuestos contienen *sólo* esos dos elementos, C e H; reciben el nombre



2-metil-butano
(uno de los componentes
de la gasolina)

ciclohexano
(materia prima para fabricar nailon)

Figura 23.1 Clasificación de los hidrocarburos.

1,3-butadieno
(materia prima para fabricar
plásticos tipo caucho)

3,3-dimetil-1-butino
(materia prima para producir fármacos)

▶ El término "saturado" proviene de los primeros estudios en los cuales los químicos trataron de agregar hidrógeno a varias sustancias orgánicas. Aquellas a las que no podía agregarse más hidrógeno recibieron el nombre de saturadas, por analogía con las soluciones saturadas.

de **hidrocarburos**. Los hidrocarburos que tienen un anillo con enlaces pi deslocalizados, como el anillo bencénico (sección 9.6), reciben el nombre de **hidrocarburos aromáticos**. Por su parte, aquellos que no poseen estos sistemas deslocalizados se llaman **hidrocarburos alifáticos**. A los hidrocarburos alifáticos en los que sólo hay enlaces sigma (σ) (esto es, sólo enlaces sencillos) se les da el nombre de **hidrocarburos saturados**. Aquellos en donde existen tanto enlaces sigma como enlaces pi (π) (esto es, dobles enlaces, triples o deslocalizados) se llaman **hidrocarburos insaturados**. Esta clasificación se esquematiza en la figura 23.1. Se dedicarán las primeras siete secciones de este capítulo al estudio de los hidrocarburos.

Un **grupo funcional** es una distribución de átomos especial en una molécula orgánica, a la cual se debe el comportamiento químico característico (reacciones) del compuesto. Las moléculas distintas con los mismos grupos funcionales exhiben un comportamiento químico semejante. Comenzaremos el estudio de los hidrocarburos con una presentación de algunos grupos funcionales característicos importantes.

Hidrocarburos saturados

23.1 Alcanos y cicloalcanos

Los *hidrocarburos saturados*, o **alcanos**, son compuestos en los que cada átomo de carbono está unido a otros cuatro átomos. Los **cicloalcanos** son hidrocarburos saturados que contienen átomos de carbono que se unen para formar un anillo.

En un hidrocarburo, cada átomo de H está unido a un solo átomo de C. Los hidrocarburos saturados sólo tienen enlaces sencillos. El petróleo y el gas natural se componen en su mayor parte de hidrocarburos saturados.

Alcanos

En la sección 8.7 se examinó la estructura del alcano más sencillo, el *metano*, CH_4. Se vio que las moléculas de metano son tetraédricas con hibridación sp^3 en el carbono (figura 23.2).

El *etano*, C_2H_6, es el segundo hidrocarburo saturado más sencillo y su estructura se asemeja bastante a la del metano. Los dos átomos de carbono comparten un par de electrones. Cada átomo de carbono también comparte un par de electrones con tres átomos de hidrógeno. Ambos átomos de carbono tienen hibridación sp^3 (figura 23.3). El *propano*, C_3H_8, es el siguiente miembro de la familia (figura 23.4).

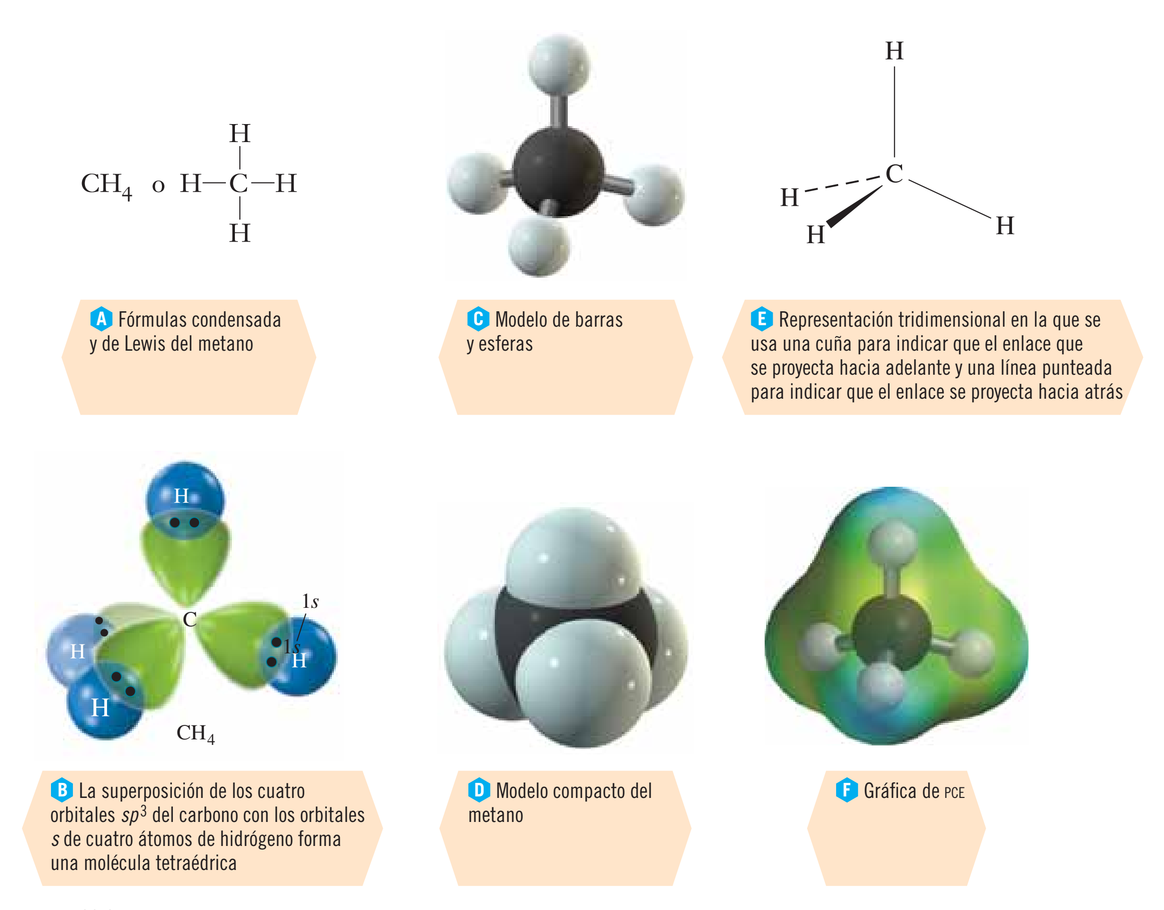


Figura 23.2 Representaciones de una molécula de metano, CH_4.

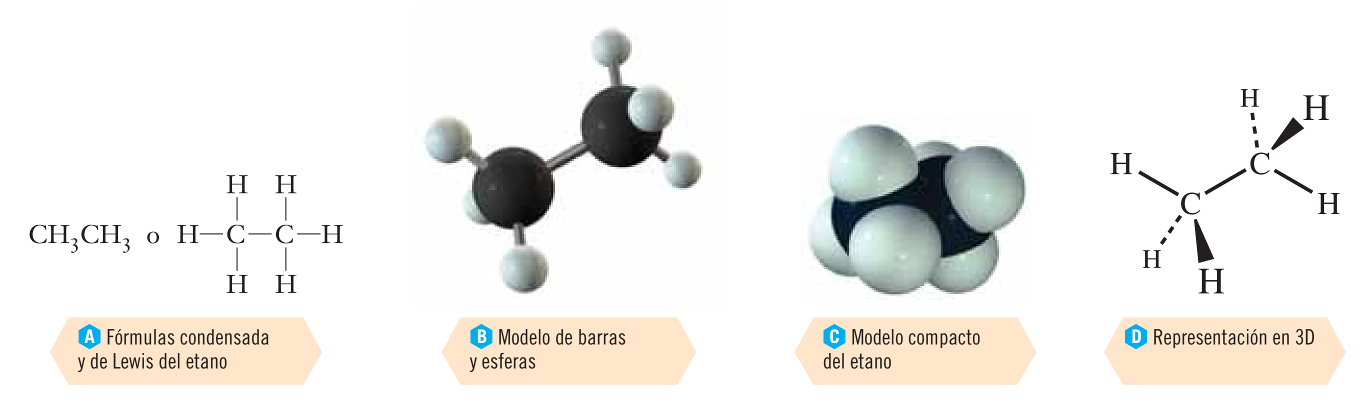


Figura 23.3 Modelos del etano, C_2H_6.

Figura 23.4 Modelo de barras y esferas, modelo compacto y representación tridimensional del propano, C_3H_8.

Existen dos compuestos distintos con la misma fórmula C_4H_{10}, pero su estructura es diferente y, por lo tanto, también sus propiedades. Estas dos estructuras C_4H_{10} son:

```
                                 H   H   H
                                 |   |   |
                              H— C — C — C —H
                                 |   |   |
                                 H   |   H
    H   H   H   H                    |
    |   |   |   |                    |
 H— C — C — C — C —H              H— C —H
    |   |   |   |                    |
    H   H   H   H                    H
       butano            metilpropano (isobutano)
```

En la figura 23.5 se muestran modelos de barras y esferas de estos dos alcanos C_4H_{10}. El modelo del inciso *a*) representa el butano, que tiene todos sus átomos de carbono dispuestos en una cadena sencilla sin ramificaciones. Debido a que no tiene ramificaciones, se le denomina un hidrocarburo de "cadena lineal". Aunque el término "cadena lineal" puede ser confuso, se sigue utilizando bastante. Las cadenas de carbono son lineales sólo en las fórmulas estructurales que se escriben. Ciertas cadenas forman un zigzag o estan incluso más retorcidas o dislocadas a veces, debido a los ángulos del enlace tetraédrico de cada carbono. Considere que dicha cadena de átomos de carbono es "continua", es decir, se puede trazar una única trayectoria desde una orilla de la cadena (desde el carbono terminal) a la otra y pasar por cada átomo de carbono *sin tener que retroceder*.

En el modelo *b*), la cadena más larga que se puede seguir de manera continua contiene tan sólo *tres* átomos de carbono. El cuarto se encuentra unido a un lado de la cadena de tres carbonos, lo que forma una distribución de los cuatro carbonos de *cadena ramificada*. Este es el hidrocarburo de *cadena ramificada* más sencillo que existe.

▶ Este hidrocarburo a veces recibe el nombre sencillo de isobutano. En la sección 23.2 se estudiará un método más sistemático para dar nombre a los compuestos orgánicos.

Las fórmulas de los alcanos, ya sean de cadena lineal o ramificada, pueden escribirse en términos generales como C_nH_{2n+2}, donde n es el número de átomos de carbono por molécula. Los cinco primeros miembros de la serie son:

		CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}	C_5H_{12}
Número de átomos de C $= n$	=	1	2	3	4	5
Número de átomos de H $= 2n + 2$	=	4	6	8	10	12

La fórmula de cada alcano difiere del que le sigue por un *grupo metileno*, CH_2.

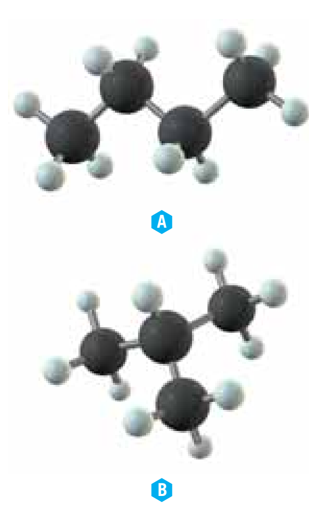


Figura 23.5 Modelos de barras y esferas de los dos isómeros del hidrocarburo C_4H_{10}, butano, $CH_3CH_2CH_2CH_3$, e isobutano (metil-propano), CH_3CHCH_3 con CH_3 unido al carbono central.

Una serie de compuestos en la cual cada miembro difiere del que le sigue por un número y tipo específico de átomos recibe el nombre de **serie homóloga**. Las propiedades de los miembros de una serie homóloga tienen una relación muy estrecha. El punto de ebullición de los miembros más ligeros de la serie de hidrocarburos saturados de cadena lineal se muestra en la figura 23.6. Conforme aumenta la masa molecular de los hidrocarburos de cadena lineal, su punto de ebullición también lo hace de manera regular. Las propiedades como el punto de ebullición dependen de las fuerzas entre las moléculas (consulte el capítulo 13). En esencia, los enlaces carbono-carbono y carbono-hidrógeno son no polares y están distribuidos en forma tetraédrica en torno a cada átomo de C. En consecuencia, los hidrocarburos saturados son moléculas no polares, y las únicas fuerzas intermoleculares importantes son las fuerzas de dispersión (consulte la sección 13.2). Estas fuerzas, las cuales se deben a dipolos inducidos, se vuelven más fuertes conforme aumenta el tamaño y el número de electrones en cada molécula. Por lo tanto, la tendencia, como se puede ver en la figura 23.6, se debe al incremento de efectividad de las fuerzas de dispersión.

Resulta necesario algún método sistemático para dar nombre a los compuestos. El sistema que se usa en la actualidad es el que recomienda la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). En la tabla 23.2 aparece el nombre de los primeros 20 alcanos de cadena lineal. El alumno deberá familiarizarse por lo menos con los primeros diez. A partir del pentano, el nombre de los alcanos comienza con el prefijo (del griego) que indica el número de átomos de carbono de las moléculas. Todos los nombres de los alcanos llevan el sufijo -*ano*.

Hemos visto que existen dos moléculas C_4H_{10} diferentes. Dichas moléculas diferentes reciben el nombre de *isómeros*.

▶ Del griego: iso = "igual", meros = "parte". La palabra *isómero* significa "partes iguales"

Se denomina **isómeros** a dos compuestos diferentes que tienen la misma fórmula.

Tabla 23.2 Algunos hidrocarburos de cadena lineal (alcanos)

Fórmula molecular	Nombre IUPAC	p. e. normal (°C)	p. f. normal (°C)	Estado a temperatura ambiente
CH_4	metano	−161	−184	gaseoso
C_2H_6	etano	−88	−183	
C_3H_8	propano	−42	−188	
C_4H_{10}	butano	+0.6	−138	
C_5H_{12}	pentano	36	−130	líquido
C_6H_{14}	hexano	69	−94	
C_7H_{16}	heptano	98	−91	
C_8H_{18}	octano	126	−57	
C_9H_{20}	nonano	150	−54	
$C_{10}H_{22}$	decano	174	−30	
$C_{11}H_{24}$	undecano	194.5	−25.6	
$C_{12}H_{26}$	dodecano	214.5	−9.6	
$C_{13}H_{28}$	tridecano	234	−6.2	
$C_{14}H_{30}$	tetradecano	252.5	+5.5	
$C_{15}H_{32}$	pentadecano	270.5	10	
$C_{16}H_{34}$	hexadecano	287.5	18	
$C_{17}H_{36}$	heptadecano	303	22.5	sólido
$C_{18}H_{38}$	octadecano	317	28	
$C_{19}H_{40}$	nonadecano	330	32	
$C_{20}H_{42}$	eicosano	205 (a 15 torr)	36.7	

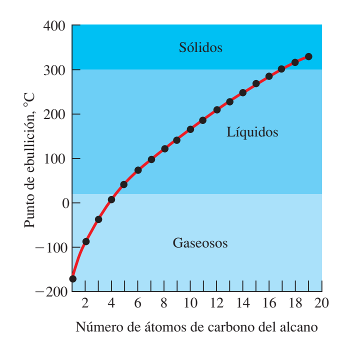


Figura 23.6 Grafica del punto de ebullición normal en función del número de átomos de carbono en hidrocarburos saturados de cadena lineal.

Se conoce a este tipo de isómeros como *isómeros de constitución*.

Los **isómeros de constitución** (antes conocidos como *isómeros estructurales*) poseen la *misma* fórmula molecular pero *difieren en el orden* en el que se unen sus átomos.

Existen tres distribuciones posibles de los átomos en los alcanos C_5. Así, cada uno de estos tres alcanos C_5H_{12} diferentes son también isómeros de constitución. Por su parte, existen cinco isómeros de constitución de C_6H_{14} (tabla 23.3).

En un tipo de isómero de constitución que se conoce con el nombre de *isómero de posición*, los compuestos poseen igual número y tipo de grupos funcionales unidos a la misma cadena base o al mismo anillo, pero *en una posición distinta*. Los dos últimos hexanos de la tabla 23.3 son isómeros de posición. Note que ambos contienen una cadena saturada básica de cuatro carbonos (butano), pero tienen grupos metilo (—CH) en diferentes posiciones a lo largo de la cadena. Como se verá en la sección 23.2, esto determina cómo se les asigna nombre a estos compuestos.

El número de isómeros de constitución crece con rapidez conforme aumenta el número de átomos de carbono del hidrocarburo saturado. En la tabla 23.4 se muestra el número de isómeros de algunos hidrocarburos saturados (alcanos). La mayor parte de los isómeros no se han sintetizado o aislado, y es probable que nunca se haga.

A medida que aumentan las ramificaciones de una serie de moléculas de la misma masa molecular, las moléculas se vuelven más compactas. Una molécula compacta tendrá menor cantidad de puntos de contacto con sus moléculas vecinas que las moléculas más extendidas. Como consecuencia, las fuerzas dipolares inducidas (fuerzas de dispersión) son más débiles en las moléculas ramificadas y los puntos de ebullición de estas moléculas son más bajos. Este comportamiento puede verse en los datos de la tabla 23.3 y en el ejemplo 23.1.

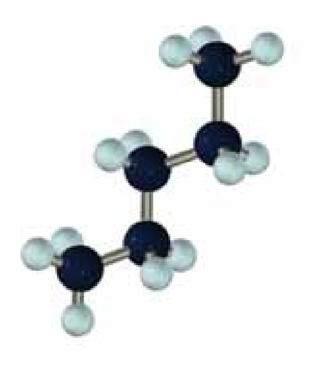
▶ La rotación en torno de un enlace sencillo *no* genera un isómero distinto. Por ejemplo, los dos dibujos siguientes difieren sólo por rotación en el enlace que se muestra en rojo; sin embargo, ambos representan el mismo isómero de C_5H_{12} (consulte el ejemplo 23.1).

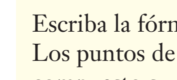
Tabla 23.4 Número de isómeros de constitución posibles de los alcanos

Fórmula	Isómeros
C_7H_{16}	9
C_8H_{18}	18
C_9H_{20}	35
$C_{10}H_{22}$	75
$C_{11}H_{24}$	159
$C_{12}H_{26}$	355
$C_{13}H_{28}$	802
$C_{14}H_{30}$	1858
$C_{15}H_{32}$	4347
$C_{20}H_{42}$	366,319
$C_{25}H_{52}$	36 797 588
$C_{30}H_{62}$	4 111 846 763

Tabla 23.3 Alcanos isómeros C_6H_{14}

Nombre IUPAC	Fórmula	p. e. normal (°C)
hexano	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$	68.7
2-metilpentano	$CH_3CH_2CH_2CHCH_3$ (con CH_3 en el C-4)	60.3
3-metilpentano	$CH_3CH_2CHCH_2CH_3$ (con CH_3 en el C-3)	63.3
2,2-dimetilbutano	$CH_3CH_2CCH_3$ (con dos CH_3 en el C-2)	49.7
2,3-dimetilbutano	$CH_3CH—CHCH_3$ (con CH_3 en cada CH)	58.0





Ejemplo 23.1 Alcanos isómeros

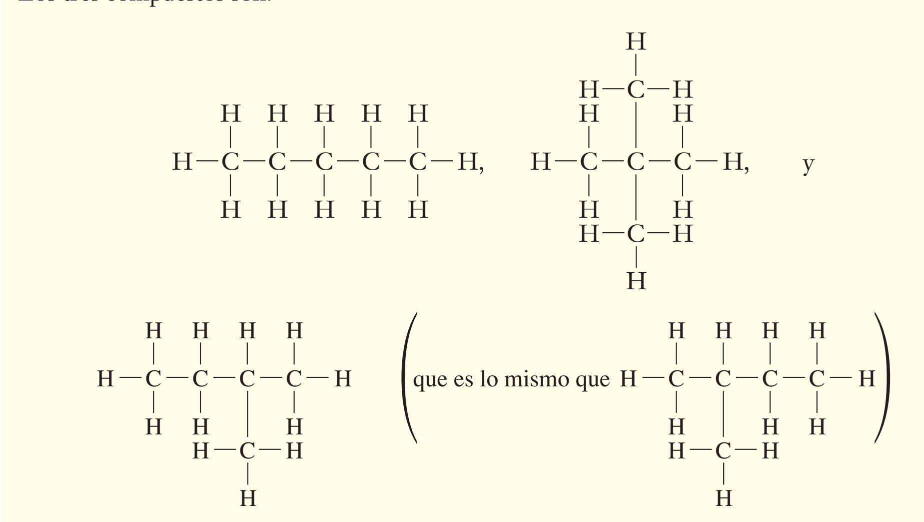
Escriba la fórmula de Lewis de cada uno de los tres isómeros de fórmula molecular C_5H_{12}. Los puntos de ebullición de los tres isómeros son 9.5 °C, 27.9 °C y 36.1 °C; asigne a cada compuesto su punto de ebullición correcto.

Estrategia

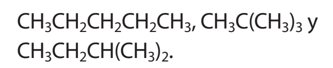
Primero se escribe el esqueleto de carbono del isómero de cadena lineal (sin ramificaciones). A continuación se remueve un carbono de la estructura de cadena lineal y se coloca en el esqueleto a fin de formar un isómero ramificado. Se debe confirmar si es posible colocar esta ramificación en otros átomos de carbono. Luego se elimina un segundo carbono de la cadena del isómero sin ramificaciones y, si es posible, se forman otras ramificaciones, y así sucesivamente. Por último, se agregan los átomos de hidrógeno a cada esqueleto para completar las estructuras.

Respuesta

Los tres compuestos son:



Es de esperar que el compuesto más ramificado tenga el punto de ebullición más bajo y que al isómero de cadena lineal le corresponda el punto de ebullición más elevado.



$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, $CH_3C(CH_3)_3$ y $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$.

$CH_3C(CH_3)_3$, p. e. = 9.5 °C, $CH_3CH_2CH(CH_3)_2$, p. e. = 27.9 °C y $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_3$, p. e. = 36.1 °C.

(En el margen aparecen los modelos de estos compuestos).

Ahora debe resolver el ejercicio 15.

Cicloalcanos

Los hidrocarburos saturados cíclicos, o *cicloalcanos*, tienen la fórmula general C_nH_{2n}. Los cicloalcanos (y otros compuestos que se estudiarán en breve) suelen representarse en forma de un esqueleto simplificado en el cual cada intersección de dos líneas representa un átomo de C; mentalmente se añaden átomos de H suficientes para que el carbono complete cuatro enlaces. Los primeros cuatro cicloalcanos no sustituidos y sus representaciones simplificadas son

▶ A los compuestos no cíclicos a veces se les llama compuestos acíclicos.

ciclopropano	ciclobutano	ciclopentano	ciclohexano
CH_2 / H_2C-CH_2	H_2C-CH_2 / H_2C-CH_2	CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C-CH_2	CH_2 / H_2C CH_2 / H_2C CH_2 / CH_2

▶ En la representación en forma esqueletal, cada intersección representa un carbono con suficientes hidrógenos unidos. (Consulte en la sección 23.3 más detalles sobre la representación en forma esqueletal.)

En algunas de estas estructuras, los ángulos de enlace presentan cierta distorsión con respecto del ángulo tetraédrico ideal de 109.5°, siendo las distorsiones más severas la de 60° que se presenta en el ciclopropano y la de 90° en el ciclobutano. En consecuencia, se dice que estos anillos están "tensionados" y estos dos compuestos son usualmente poco reactivos en comparación con los demás hidrocarburos saturados. El ciclopentano es estable y su anillo es casi plano, debido a que los ángulos de enlace de un pentágono regular (108°) están muy cerca del ángulo tetraédrico (109.5°).

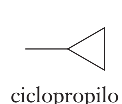
El ciclohexano no es estable como un anillo plano debido a que los ángulos de enlace en el anillo plano serían de 120°, mucho más que los 109.5° de un carbono con hibridación sp^3. Para evitar la tensión, el anillo "se pliega" y se vuelve no planar (figura 23.7).

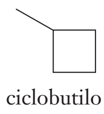
Figura 23.7 Modelo en el que se muestra la distribución no planar del ciclohexano.

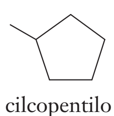
23.2 Nomenclatura de hidrocarburos saturados

Es importante señalar que antes del desarrollo del sistema IUPAC (a principios de la década de 1890), los químicos ya conocían muchos compuestos (y su nombre), de modo que siguieron llamándolos por su nombre común o "trivial". En este capítulo y en el siguiente, el nombre IUPAC de los compuestos aparecerá en azul y el nombre común alternativo en negro.

El sistema de nomenclatura IUPAC se basa en el nombre de los hidrocarburos no ramificados que aparecen en la tabla 23.2. Para dar nombre a un hidrocarburo ramificado, primero se identifica la cadena más larga de átomos de carbono y se usa la raíz del nombre que corresponde a ese hidrocarburo. A continuación se señalan las posiciones y tipos de *sustituyentes* unidos a la cadena. Los **grupos alquilo** sustituyentes unidos a la cadena más larga se consideran como fragmentos de moléculas de hidrocarburo que se obtienen al remover un átomo de hidrógeno. A estos sustituyentes se les da nombre con base en el hidrocarburo del cual se derivan. A los demás grupos alquilo se les da nombre de manera semejante (tabla 23.5). Para representar cualquier grupo alquilo, se usa el símbolo general R. Los nombres de los grupos cicloalquílicos que se derivan de los primeros cuatro cicloalcanos son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo, respectivamente.


ciclopropilo


ciclobutilo


cilcopentilo

ciclohexilo

Tabla 23.5 Algunos alcanos y sus grupos alquilo relacionados

Hidrocarburo padre	Grupo alquilo, —R	
CH_4, metano $\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & \mid & & \\ H & - & C & - & H \\ & & \mid & & \\ & & H & & \end{array}$ o CH_4	— CH_3, metilo $\begin{array}{cccc} & H & & \\ & \mid & & \\ - & C & - & H \\ & \mid & & \\ & H & & \end{array}$ o $-CH_3$	
C_2H_6, etano $\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & \mid & & \mid & & \\ H & - & C & - & C & - & H \\ & & \mid & & \mid & & \\ & & H & & H & & \end{array}$ o CH_3CH_3	— C_2H_5, etilo $\begin{array}{cccccc} & H & & H & & \\ & \mid & & \mid & & \\ - & C & - & C & - & H \\ & \mid & & \mid & & \\ & H & & H & & \end{array}$ o $-CH_2CH_3$	
C_3H_8, propano $\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & & H & & H & & H & & \end{array}$ o $CH_3CH_2CH_3$	— C_3H_7, propilo $\begin{array}{cccccccc} & H & & H & & H & & \\ & \mid & & \mid & & \mid & & \\ - & C & - & C & - & C & - & H \\ & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & H & & H & & H & & \end{array}$ o $-CH_2CH_2CH_3$	— C_3H_7, isopropilo $\begin{array}{ccccccccc} & & H & & H & & H & & \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & & H & & & & H & & \end{array}$
C_4H_{10}, butano $\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & & H & & H & & H & & H & & \end{array}$ o $CH_3(CH_2)_2CH_3$	— C_4H_9, butano $\begin{array}{cccccccccc} & H & & H & & H & & H & & \\ & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & H & & H & & H & & H & & \end{array}$ o $-CH_2(CH_2)_2CH_3$	— C_4H_9, *sec*-butilo (se lee "butilo secundario") $\begin{array}{ccccccccccc} & & H & & H & & H & & H & & \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ H & - & C & - & C & - & C & - & C & - & H \\ & & \mid & & \mid & & \mid & & \mid & & \\ & & H & & & & H & & H & & \end{array}$
C_4H_{10}, metilpropano (nombre común, isobutano) $\begin{array}{ccccc} & & CH_3 & & \\ & & \mid & & \\ H & - & C & - & CH_3 \\ & & \mid & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$ o $CH(CH_3)_3$	— C_4H_9, *ter*-butilo (se lee "butilo terciario") $\begin{array}{cccc} & CH_3 & & \\ & \mid & & \\ - & C & - & CH_3 \\ & \mid & & \\ & CH_3 & & \end{array}$ o $-C(CH_3)_3$	— C_4H_9, isobutilo $\begin{array}{ccccc} & & -CH_2 & & \\ & & \mid & & \\ H & - & C & - & CH_3 \\ & & \mid & & \\ & & CH_3 & & \end{array}$

Resumen de las reglas de nomenclatura IUPAC de los alcanos

1. Se identifica la cadena más larga de átomos de C. Se selecciona el nombre principal que describe el número de átomos de C de esta cadena, con la terminación *-ano* (tabla 23.2). La cadena más larga puede no ser tan obvia al principio si hay ramificaciones de tamaño distinto.
2. La numeración de los átomos de carbono de esta cadena más larga se inicia a partir del extremo más cercano a la primera ramificación. De ser necesario, se utiliza el extremo que también sea el más cercano a la segunda ramificación de la cadena, y así sucesivamente, hasta encontrar alguna diferencia. Si existe ramificación a igual distancia en ambos extremos de la cadena más larga, la numeración se comienza a partir del extremo al que esté unida la rama cuyo nombre sea el primero del orden alfabético.
3. Se asigna el nombre y el número de la posición a cada sustituyente y se ordenan los sustituyentes en orden alfabético. Los prefijos separados por el guión, como *ter-* y *sec-*, no se toman en cuenta en la alfabetización de los sustituyentes.
4. Se emplea el prefijo apropiado para agrupar sustituyentes iguales: *di-* = 2, *tri-* = 3, *tetra-* = 4, *penta-* = 5, etcétera. Estos prefijos no se toman en cuenta en la alfabetización de los sustituyentes.
5. Se escribe el nombre como una sola palabra. Se usan guiones para separar números y letras (más algunos prefijos con guión) y comas para separar números. No deben dejarse espacios.

▶ Antes la regla era mencionar a los sustituyentes según su complejidad creciente, lo cual fue difícil de determinar. Cuando se empezaron a utilizar computadoras para investigar en la literatura, fue necesario adoptar la alfabetización más definitiva del nombre de los sustituyentes.

Se dará nombre al compuesto siguiente

```
                H
                |
   H   H—C—H   H   H   H   H
   |       |     |   |   |   |
H—C———C———C—C—C—C—H        o
   |       |     |   |   |   |
   H       H     H   H   H   H
```

$(CH_3)_2CHCH_2CH_2CH_2CH_3$ *o* $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH_3$

Se siguen las reglas 1 y 2 para numerar los átomos de carbono de la cadena más larga.

```
         CH3
         |
CH3 — CH — CH2 — CH2 — CH2 — CH3
 1      2     3      4      5      6
```

El grupo metilo está unido al *segundo* átomo de carbono de una cadena de *seis* carbonos; por lo tanto, el compuesto recibe el nombre de 2-metilhexano.

En los ejemplos siguientes se seguirán ilustrando las reglas de nomenclatura.

► Los paréntesis se usan para ahorrar espacio. Las fórmulas escritas entre paréntesis deben indicar, sin ambigüedades, la estructura del compuesto. Aquí los paréntesis indican que el grupo CH_3 está unido al C que le sigue.

► El nombre 5-metilhexano para este compuesto es incorrecto, ya que no cumple la regla 2.

Ejemplo 23.2 Nomenclatura de alcanos

Dé el nombre IUPAC del compuesto representado por la fórmula estructural:

```
       CH3
       |
CH3 — C — CH2 — CH2 — CH3        o        (CH3)3C(CH2)2CH3
       |
       CH3
```

► Recuerde que las fórmulas (y sus guiones) indican qué átomos están unidos entre sí. En estas fórmulas *no se muestra* la geometría molecular. En esta molécula, cada átomo de C está unido en forma tetraédrica a otros cuatro átomos.

Estrategia

Primero se identifica la cadena más larga de carbono y se la numera de forma que se le asigne al primer sustituyente que se encuentre en el número más pequeño posible. A continuación se mencionan los sustituyentes como en la tabla 23.5 y se especifica el número de cada uno como se indica en la regla 4.

Respuesta

```
        CH3
 1     2|   3      4      5
CH3 — C — CH2 — CH2 — CH3
        |
        CH3
```

La cadena más larga tiene cinco átomos de carbono, de modo que a este compuesto se le da nombre de un derivado del pentano. Hay dos grupos metilo, ambos en el carbono 2, de modo que el nombre IUPAC de este compuesto es 2,2-dimetilpentano.

Ejemplo 23.3 Nomenclatura de alcanos

Dé el nombre IUPAC del compuesto representado por la fórmula estructural:

```
       CH3
       |
CH3 — C — CH2 — CH — CH3
       |          |
       CH3        CH2
                  |
                  CH3
```

Estrategia

Se sigue el enfoque del ejemplo 23.2. Se debe considerar que la cadena más larga de carbono puede no *estar escrita* en línea recta.

Respuesta

$$
\begin{array}{ccccccc}
 & & CH_3 & & & & \\
{}^{1} & & {}^{2}| & {}^{3} & {}^{4} & & \\
CH_3 & - & C & - CH_2 - & CH & - & CH_3 \\
 & & | & & {}^{5}| & & \\
 & & CH_3 & & CH_2 & & \\
 & & & & {}^{6}| & & \\
 & & & & CH_3 & &
\end{array}
\quad \text{o} \quad
\begin{array}{ccccccccccc}
 & & CH_3 & & & & & & & & \\
{}^{1} & & {}^{2}| & & {}^{3} & & {}^{4} & & {}^{5} & & {}^{6} \\
CH_3 & - & C & - & CH_2 & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\
 & & | & & & & | & & & & \\
 & & CH_3 & & & & CH_3 & & & &
\end{array}
$$

(se escribe de nuevo para destacar la cadena de seis C)

La cadena más larga consta de seis átomos de carbono, así que este compuesto recibe su nombre como derivado del hexano. Hay tres sustituyentes metilo, dos en el átomo de carbono 2 y uno en el carbono 4. El nombre IUPAC de este compuesto es 2,2,4-trimetilhexano.

Ahora debe resolver los ejercicios 13 y 14.

Ejemplo 23.4 Escritura de fórmulas a partir del nombre.

Escriba la estructura del 4-*ter*-butil-2,5-dimetilheptano.

Estrategia

La raíz del nombre "heptano" indica que la cadena principal tiene siete carbonos.

$$C - C - C - C - C - C - C$$

El nombre y el número de sustituyentes indican dónde están unidos los grupos alquilo.

Respuesta

$$
\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & & & & & CH_3 & & & & & & \\
 & & & & & & | & & & & & & \\
 & & & & CH_3 & - & C & - & CH_3 & & & & \\
{}^{1} & & {}^{2} & & {}^{3} & & {}^{4}| & & {}^{5} & & {}^{6} & & {}^{7} \\
C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & C & - & CH_3 \\
 & & | & & & & & & | & & & & \\
 & & CH_3 & & & & & & CH_3 & & & &
\end{array}
$$

Si se agregan átomos de hidrógeno suficientes para saturar cada átomo de C, se llega a la estructura:

$$
\begin{array}{ccccccccccccc}
 & & & & & & CH_3 & & & & & & \\
 & & & & & & | & & & & & & \\
 & & & & CH_3 & - & C & - & CH_3 & & & & \\
 & & & & & & | & & & & & & \\
CH_3 & - & CH & - & CH_2 & - & CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\
 & & | & & & & & & | & & & & \\
 & & CH_3 & & & & & & CH_3 & & & &
\end{array}
$$

Ejemplo 23.5 Escritura de fórmulas a partir del nombre

Escriba la estructura del compuesto 2-ciclopropil-3-etilpentano.

▶ Recuerde que los cicloalcanos también pueden representarse mediante la fórmula general C_nH_{2n}.

Estrategia

La raíz del nombre "pentano" indica que la cadena principal tiene cinco átomos de carbono. Los sustituyentes se colocan en la posición que indican los números del nombre.

Respuesta

$$
\begin{array}{ccccccccc}
 & & \triangledown & & & & & & \\
{}^{1} & & {}^{2}| & & {}^{3} & & {}^{4} & & {}^{5} \\
CH_3 & - & CH & - & CH & - & CH_2 & - & CH_3 \\
 & & & & | & & & & \\
 & & & & CH_2 & & & & \\
 & & & & | & & & & \\
 & & & & CH_3 & & & &
\end{array}
$$

donde el símbolo $\triangledown$ representa al grupo ciclopropilo, $CH_2 - CH_2$ unidos a CH (con un enlace libre hacia abajo).

Ahora debe resolver el ejercicio 16.

El nombre de los cicloalcanos sustituidos se asigna de manera análoga a como se hace en los alcanos. 1) El nombre principal se determina mediante el número de átomos de carbono del anillo; se utiliza el mismo nombre del alcano pero anteponiendo la palabra ciclo a este nombre. 2) Si el anillo sólo tiene un sustituyente, no es necesario numerarlo, ya que todas las posiciones de un cicloalcano son equivalentes. 3) Si hay dos o más sustituyentes en el anillo, estos se numeran de tal modo que le asignen a los sustituyentes los *números más pequeños*.

▶ El 1,3-dimetilciclopentano puede existir en forma de dos isómeros distintos: uno con ambos grupos metilo en el mismo lado del plano del anillo (*cis*-) y el otro con los grupos metilo en lados opuestos al plano del anillo (*trans*-). (Consulte la sección 23.3.)

CH_3 — metilciclobutano

CH_3 (1), 2, 3, 4, 5, CH_3 (3) — 1,3-dimetilciclopentano (no 1,4-dimetilciclopentano)

CH_2CH_3, CH_3 — 1-etil-1-metilciclopropano

Hidrocarburos insaturados

Existen tres tipos de hidrocarburos insaturados: 1) los alquenos y su contraparte cíclica, los cicloalquenos; 2) los alquinos y los cicloalquinos; y 3) los hidrocarburos aromáticos.

23.3 Alquenos

Los **alquenos** más sencillos tienen un doble enlace carbono-carbono, C$=$C, por molécula. La fórmula general de los alquenos no cíclicos es C_nH_{2n}, y el alqueno más pequeño es el C_2H_4, eteno, el cual se conoce más por su nombre común, etileno.

Los enlaces del etileno (figura 23.8) se describieron en la sección 8.14. La hibridación (sp^2) y los enlaces de otros compuestos que tienen un doble enlace entre átomos de carbono son semejantes. En el C_2H_4, ambos átomos de carbono se encuentran en el centro de planos trigonales. A temperatura ambiente, la rotación en torno de los dobles enlaces C$=$ C no ocurre con una frecuencia estadísticamente significativa. Los compuestos de fórmula general (XY)C$=$ C(XY) se presentan como un par de isómeros *cis-trans*. En la figura 23.9 se muestran los isómeros *cis-trans* del 1,2-dicloroeteno. La existencia de compuestos con distribución diferente de sus grupos en lados opuestos de un enlace con rotación restringida recibe el nombre de **isomería geométrica**. Esta isomería *cis-trans* puede presentarse a través de dobles enlaces en los alquenos y a través de enlaces sencillos en los anillos.

Dos pares de electrones compartidos provocan que los átomos estén más cerca que cuando comparten un solo par; por lo tanto, los dobles enlaces carbono-carbono son más cortos que los enlaces sencillos C—C (1.34 Å comparados con 1.54 Å). Las propiedades físicas de los alquenos se asemejan a las de los alcanos; sin embargo, sus propiedades químicas son por completo diferentes.

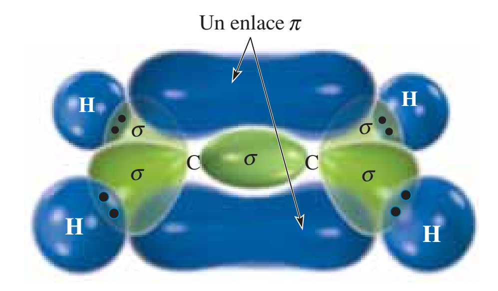


Figura 23.8 Cuatro enlaces σ C—H, un enlace σ C—C (*verde*) y un enlace π C—C (*azul*) de la molécula plana C_2H_4.

Petróleo

El petróleo, o aceite crudo, se descubrió en Estados Unidos (Pennsylvania) en 1859 y en el Medio Oriente (Irán) en 1908. A partir de esos descubrimientos iniciales, se ha encontrado en muchos otros sitios y ahora se extrae de yacimientos en muchas partes del mundo. El petróleo se compone principalmente de hidrocarburos, pero también contiene cantidades pequeñas de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, oxígeno y azufre. En cada yacimiento se produce petróleo con ciertas características especiales. En la destilación de petróleo se obtienen varias fracciones.

La gasolina tiene mucha demanda, de modo que los hidrocarburos superiores (con C_{12} o más) se "craquean" (destilan) para incrementar la cantidad de gasolina que puede obtenerse de un barril de petróleo. Los hidrocarburos se calientan, en ausencia de aire y en presencia de un catalizador, para obtener una mezcla de alcanos más pequeños que pueden usarse como gasolina. Este proceso recibe el nombre de *craqueo catalítico.*

El *octanaje* (índice de octano) de una gasolina indica qué tan fluidamente arde y qué tanto "golpeteo" produce. (El golpeteo de una máquina se produce por una detonación prematura del combustible en la cámara de combustión). El 2,2,4-trimetilpentano, o isooctano, posee propiedades de combustión excelentes y se le ha asignado de manera arbitraria un octanaje de 100. Por su parte, las propiedades de combustión del heptano, $CH_3(CH_2)_5CH_3$, son muy deficientes y se le asigna un octanaje de cero.

$$CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-CH_2-\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}H}-CH_3$$

isooctano (octanaje = 100)

© Kevin Burke Corbis

Torres de refinación de petróleo.

$$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$$

heptano (octanaje = 0)

Para establecer la escala de octanaje, se preparan mezclas de estos dos compuestos y se queman en máquinas de prueba. El octanaje de una mezcla corresponde al porcentaje de isooctano que contiene. A las gasolinas que se queman en máquinas de prueba normalizadas se les asignan octanajes con base en la relación de compresión a la cual comienzan a producir golpeteo. Un combustible de 90 octanos produce la misma cantidad de golpeteo que una mezcla del 90% de isoctano y el 10% de heptano. Los compuestos de cadena ramificada producen menos golpeteo que los compuestos de cadena lineal. El índice de octano de dos hexanos isómeros es:

$$CH_3(CH_2)_4CH_3$$

hexano (octanaje = 25)

$$(CH_3)_3CCH_2CH_3$$

2,2-dimetilbutano (octanaje = 92)

Fracciones del petróleo

Fracción	Composición principal	Intervalo de destilación (°C)
gas natural	$C_1 - C_4$	debajo de 20
gas embotellado	$C_5 - C_6$	20-60
gasolina	$C_4 - C_{12}$	40-200
queroseno	$C_{10} - C_{16}$	175-275
aceite combustible, aceite diesel	$C_{15} - C_{20}$	250-400
aceites lubricantes	$C_{18} - C_{22}$	arriba de 300
parafina	$C_{23} - C_{29}$	p. f. 50-60
asfalto	—	líquido viscoso ("fracción de sedimentos")
coque	—	sólido

*Existen otras descripciones e intervalos de destilación, pero todas son semejantes.

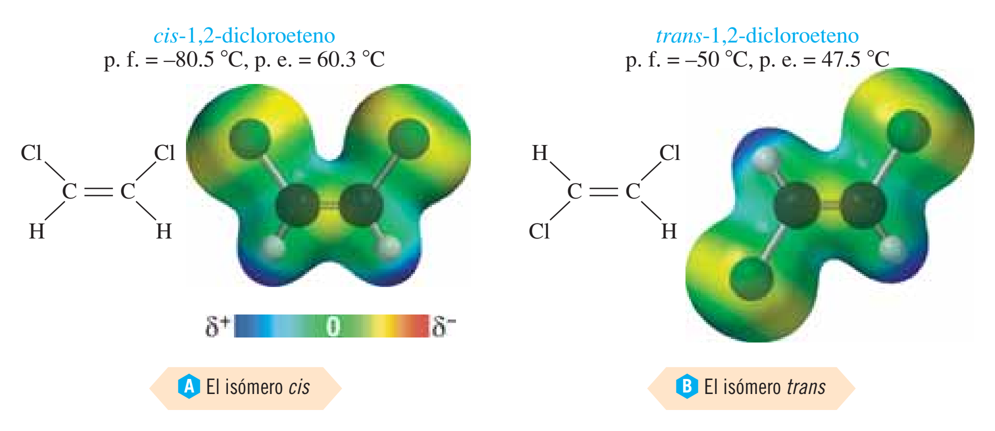


Figura 23.9 Existen dos isómeros del 1,2-dicloroeteno debido a que la rotación en torno del doble enlace está restringida. Este es un ejemplo de isomería *geométrica*. Se muestra una gráfica de potencial de carga electrostática de cada isómero.

La raíz del nombre de cada alqueno se deriva del alcano que posee igual número de átomos de carbono en la cadena más larga en la que se encuentra el doble enlace. En el sistema de nomenclatura trivial (común), se agrega el sufijo *-ileno* a la raíz característica. En la nomenclatura sistemática (IUPAC), se añade el sufijo *-eno* a la raíz característica.

Resumen de las reglas de nomenclatura IUPAC de alquenos y cicloalquenos

1. Se identifica la cadena *más larga* de átomos de C *en la que se encuentre el doble enlace*. Se emplea el prefijo del nombre principal al que se añade el sufijo *-eno*.
2. Los átomos de C de esta cadena se comienzan a numerar *a partir del extremo más cercano al doble enlace*. Se introduce el número que describe la posición del doble enlace (lo que se indica con la posición del *primer* carbono del enlace) antes del nombre principal. (Esto sólo es necesario en cadenas de cuatro o más átomos de C debido a que en una cadena de dos o tres átomos de C sólo hay una posición posible del doble enlace).
3. En la nomenclatura de alquenos, el doble enlace tiene prioridad sobre los demás sustituyentes de la cadena de carbonos. Al doble enlace se le asigna el menor número posible.
4. Para dar nombre a compuestos con posibles isómeros geométricos, se consideran los dos grupos más grandes de la cadena de carbonos donde se encuentra el doble enlace, los cuales se indican como parte del nombre principal. Al isómero en el cual los grupos más grandes se encuentran en lados opuestos del doble enlace C═C se le da el nombre de *trans*. Si los grupos más grandes se encuentran en el mismo lado, la molécula corresponde al isómero *cis*. Los prefijos *cis-* o *trans-* se escriben antes del número que se asignó al doble enlace para indicar si los grupos más grandes están del mismo lado o en lados opuestos respecto del doble enlace.
5. En los cicloalcanos, siempre se considera que el doble enlace se encuentra entre los átomos de C 1 y 2, de modo que no es necesario describir el número de la posición.

▶ El prefijo *trans-* significa "a través" o "del otro lado de". Como recordatorio de esta terminología, piense en palabras como "transatlántico".

A continuación se ilustrará el uso de este sistema de nomenclatura.

	$CH_2{=}CH_2$	$CH_3{-}CH{=}CH_2$	$\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}H_2{-}\overset{2}{C}H{=}\overset{1}{C}H_2$
sistemático:	eteno	propeno	1-buteno
trivial:	(etileno)	(propileno)	(butileno)

$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{C}H{=}\overset{3}{C}H\overset{4}{C}H_3$
2-buteno

$CH_3{-}C({-}CH_3){=}CH_2$
metilpropeno
(isobutileno)

▶ Existen dos isómeros del 2-buteno: el *cis*-2-buteno y el *trans*-2-buteno.

En los dos nombres siguientes se ilustra la aplicación de la regla 3.

$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH}(CH_3)-\overset{2}{CH}=\overset{1}{CH_2}$ 3-metil-1-buteno

$\overset{1}{CH_3}-\overset{2}{CH}=\overset{3}{CH}-\overset{4}{CH}(CH_3)-\overset{5}{CH_3}$ 4-metil-2-penteno

El 4-metil-2-penteno puede existir en forma de alguno de dos isómeros geométricos. Con el nombre de estos alquenos se ilustra la aplicación de la regla 4.

$\overset{1}{CH_3}(H)\overset{2}{C}=\overset{3}{C}(H)\overset{4}{CH}(\overset{5}{CH_3})_2$ *cis*-4-metil-2-penteno (CH₃ y CH(CH₃)₂ del mismo lado)

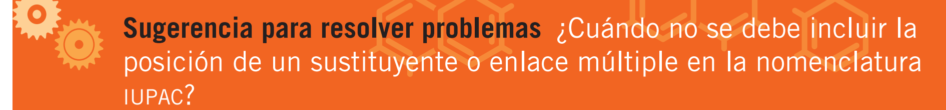
$\overset{1}{CH_3}(H)\overset{2}{C}=\overset{3}{C}(H)\overset{4}{CH}(\overset{5}{CH_3})_2$ *trans*-4-metil-2-penteno (CH₃ y CH(CH₃)₂ en lados opuestos)

Algunos alquenos, llamados **polienos**, poseen dos o más dobles enlaces carbono—carbono por molécula. Se utilizan los sufijos *-adieno*, *-atrieno*, etcétera, para indicar el número de dobles enlaces (C═C) en una molécula.

$\overset{1}{CH_2}=\overset{2}{CH}-\overset{3}{CH}=\overset{4}{CH_2}$ 1,3-butadieno

$\overset{4}{CH_3}-\overset{3}{CH}=\overset{2}{C}=\overset{1}{CH_2}$ 1,2-butadieno

El 1,3-butadieno y moléculas similares contienen enlaces sencillos y dobles *alternados*, y se dice que poseen **dobles enlaces conjugados**. Estos compuestos son de especial interés debido a sus reacciones de polimerización (consulte la sección 23.19).

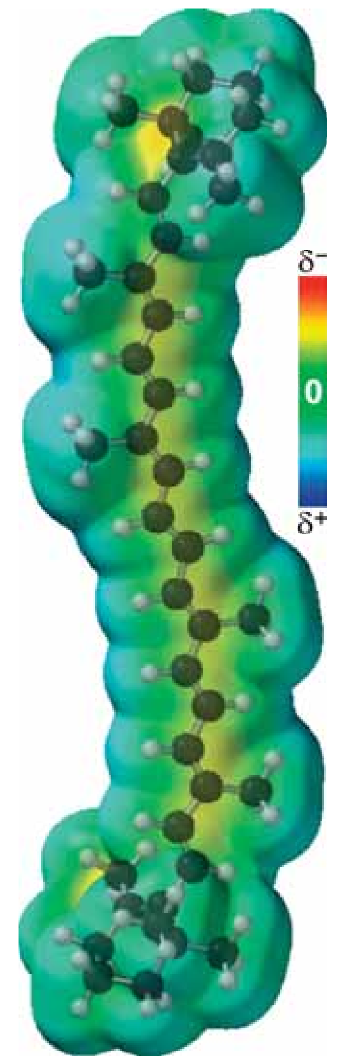


Sugerencia para resolver problemas ¿Cuándo no se debe incluir la posición de un sustituyente o enlace múltiple en la nomenclatura IUPAC?

Si existe una única posición posible de un sustituyente o doble enlace, el número que indique la posición puede no aparecer en el nombre del compuesto. Si hay duda, se escribe el número en el nombre. Por ejemplo, el "2-metil-1-propeno" se llama simplemente metilpropeno, pues no existen otras posiciones posibles del sustituyente o del doble enlace, por lo que el nombre sin los números es el nombre correcto. Sin embargo, ambos números son necesarios para dar nombre al 3-metil-1-buteno.

$CH_3-C(CH_3)=CH_2$ metilpropeno

$CH_3-CH(CH_3)-CH=CH_2$ 3-metil-1-buteno



El caroteno, compuesto responsable del color amarillo-naranja de estos materiales, contiene 11 enlaces C ═ C por molécula.

Ejemplo 23.6 Nomenclatura de alquenos

Dé el nombre IUPAC de los dos alquenos siguientes:

a) $(CH_3)(H)C=C(CH_2CH_3)(CH_3)$ (CH₃ arriba y H abajo en el primer carbono; CH₂CH₃ arriba y CH₃ abajo en el segundo)

b) $(CH_3CH_2)(H)C=C(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)$

Estrategia

Primero se identifica la cadena más larga de cada compuesto en la que se encuentre el doble enlace y se numeran los átomos C a partir del extremo más cercano al doble enlace (reglas 1 y 2). A continuación se especifica la identidad y la posición de los sustituyentes de la misma manera como se hizo en los alcanos. En *a*) se especifica el isómero geométrico ubicando el grupo más grande unido a cada átomo de carbono del doble enlace y se describe su relación mediante la terminología *cis-trans*.

Respuesta

a)

$$\begin{array}{c} \overset{1}{CH_3} \quad \overset{4}{CH_2}\overset{5}{CH_3} \\ \overset{2}{C}{=}\overset{3}{C} \\ H \qquad CH_3 \end{array}$$

La cadena más larga tiene cinco átomos y un doble enlace que comienza en el átomo 2; por lo tanto, al compuesto se le da nombre como derivado del 2-penteno. Ahora debe aplicarse la regla 4. Los dos grupos más grandes son el — CH_3 (carbono 1) y el — CH_2CH_3 (carbonos 4 y 5) terminales, los cuales se hallan del *mismo lado* del doble enlace y, por lo tanto, el compuesto recibe nombre como derivado del *cis*-2-penteno. El único sustituyente es el grupo metilo que está unido al carbono 3. El nombre completo del compuesto es *cis*-3-metil-2-penteno.

***b*)** Existen dos opciones de la cadena más larga y en cualquiera de ellas el sustituyente es un grupo etilo.

$$\begin{array}{c} \overset{6}{CH_3}\overset{5}{CH_2} \quad CH_2CH_3 \\ \underset{4}{C}{=}\underset{3}{C} \\ H \qquad \overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3} \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} \overset{6}{CH_3}\overset{5}{CH_2} \quad \overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3} \\ \underset{4}{C}{=}\underset{3}{C} \\ H \qquad CH_2CH_3 \end{array}$$

Cualquiera de las dos cadenas puede numerarse a partir de cualquier extremo, pues en ambos casos el inicio del doble enlace estaría en el carbono 3. Se numera la cadena a partir del extremo que dé al grupo etilo el número más pequeño, que sería la posición 3. El carbono 3 tiene dos sustituyentes equivalentes y, por esta razón, no existe isomería geométrica. En consecuencia, no se usa la terminología *cis-trans*. El nombre es 3-etil-3-hexeno.

Ahora debe resolver el ejercicio 20.

Ejemplo 23.7 Nomenclatura de alquenos

Dé nombre al alqueno siguiente:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad CH_2CH_3 \\ C{=}C \\ H \qquad CH_2CH_3 \end{array}$$

Estrategia

Como se hizo en el ejemplo 23.6*b*), primero se identifica la cadena más larga que lleve el doble enlace, luego se numera ésta a partir del extremo más cercano donde se encuentra el doble enlace (reglas 1 y 2). A continuación se especifican las identidades y las posiciones de los sustituyentes del mismo modo que en los alcanos.

Respuesta

Existen dos opciones de cadena más larga y las dos tienen un grupo etilo como sustituyente.

$$\begin{array}{c} \overset{5}{CH_3} \quad CH_2CH_3 \\ \underset{4}{C}{=}\underset{3}{C} \\ H \qquad \overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3} \end{array} \quad \text{o} \quad \begin{array}{c} \overset{1}{CH_3} \quad \overset{4}{CH_2}\overset{5}{CH_3} \\ \underset{2}{C}{=}\underset{3}{C} \\ H \qquad CH_2CH_3 \end{array}$$

En el carbono 3 hay dos sustituyentes iguales; por lo tanto, no es posible la isomería geométrica ni el uso de la terminología *cis-trans*. El nombre es 3-etil-2-penteno.

Ahora debe resolver el ejercicio 22.

▶ La cadena no debe numerarse como:

$$\begin{array}{c} CH_3 \quad \overset{2}{CH_2}\overset{1}{CH_3} \\ C{=}\overset{3}{C} \\ H \qquad \underset{4}{CH_2}\underset{5}{CH_3} \end{array}$$

La regla 1 establece que se numere la cadena más larga que incluya a los dos carbonos del doble enlace.

Los cicloalquenos se representan mediante la fórmula general C_nH_{2n-2}. Dos cicloalquenos y su representación esqueletal son:

H_2C—CH_2, HC, CH_2, CH o [estructura esqueletal]
ciclopenteno

CH_2, H_2C, CH_2, HC, CH_2, CH o [estructura esqueletal]
ciclohexeno

Sugerencia para resolver problemas ¿Cómo dibujar representaciones esqueletales?

Las reglas para dibujar representaciones esqueletales son:

1. Se supone que en cada intersección de dos líneas y al final de cada línea hay un átomo de carbono. Todos los enlaces carbono-carbono se muestran como líneas; sin embargo, se podría indicar un átomo de carbono para mayor claridad.
2. Como el carbono tiene cuatro enlaces, mentalmente se agregan átomos de hidrógeno para que cada carbono tenga sus cuatro enlaces.
3. Los átomos diferentes de hidrógeno y carbono se escriben de manera explícita. La representación siguiente corresponde al esqueleto del *trans*-3-cloro-4-etil-3-hepteno.

Cl

y su fórmula es $C_9H_{17}Cl$.

Ejemplo 23.8 Cicloalquenos

Escriba la representación esqueletal del 3-metilciclohexeno.

Estrategia

Se dibuja el anillo del tamaño especificado con un doble enlace en el anillo y se numera el anillo de manera tal que el doble enlace esté entre los átomos 1 y 2. Luego se agregan los sustituyentes designados en las posiciones que se indican.

Respuesta

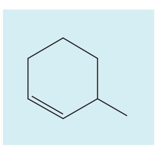
Se numera el anillo de seis miembros de manera que el doble enlace esté entre los átomos 1 y 2.

5 6 4 1 3 2

Se agrega un grupo metilo al carbono 3. La estructura correcta es

5 6 4 3 1 2 CH_3

► La estructura también puede escribirse como



Debe recordarse que cada intersección de dos líneas representa un átomo de carbono; debe haber átomos de hidrógeno suficientes en cada átomo de carbono para hacer un total de cuatro enlaces con cada carbono.

Ahora debe resolver el ejercicio 21.

23.4 Alquinos

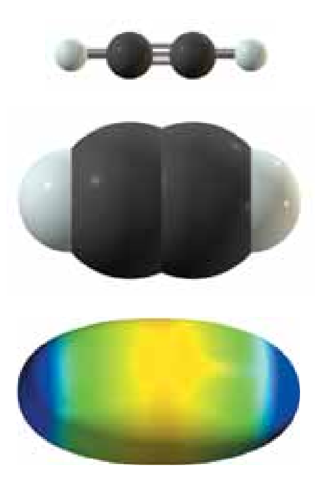


Figura 23.10 Modelos del acetileno, $H—C\equiv C—H$.

Los **alquinos**, o hidrocarburos acetilénicos, tienen uno o más enlaces carbono-carbono triples, $—C\equiv C—$. La fórmula general de los alquinos no cíclicos con un enlace triple por molécula es C_nH_{2n-2}. En todos los alquinos, el enlace es similar al del acetileno (consulte la sección 8.14). Los átomos de carbono de un enlace triple tienen hibridación *sp*. Los átomos unidos por un enlace triple y sus átomos adyacentes forman una línea recta (figura 23.10).

A los alquinos se les da nombre como a los alquenos, sólo que a la raíz característica se le agrega el sufijo *-ino*. El primer miembro de la serie se conoce con el nombre común de acetileno y su fórmula molecular es C_2H_2. A presión elevada, el acetileno es termodinámicamente inestable y se descompone en C(s) e H_2(g) de forma explosiva. Por adición de hidrógeno, el acetileno puede convertirse en eteno (también conocido como etileno) y luego en etano. La fórmula condensada de algunos alquinos de cadena corta es:

$$CH\equiv CH$$
etino (acetileno)

$$CH_3—C\equiv CH$$
propino

$$CH_3—CH_2—C\equiv CH$$
1-butino

$$CH_3—C\equiv C—CH_3$$
2-butino

$$CH_3—\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{CH}}—C\equiv CH$$
3-metil-1-butino

El enlace triple tiene prioridad en cuanto a su posición respecto de los sustituyentes de la cadena de carbono. En la nomenclatura se le asigna el menor número posible.

Resumen de reglas de nomenclatura IUPAC de los alquinos

A los alquinos se les da nombre igual que a los alquenos, salvo en los dos puntos siguientes.

1. A la raíz característica se le agrega el sufijo *-ino*.
2. Debido a que la distribución lineal en torno al enlace triple no lleva a la isomería geométrica, los prefijos *cis-* y *trans-* no se utilizan.

Ejemplo 23.9 Alquinos

Escriba la fórmula estructural del 5,5-dimetil-2-heptino.

Estrategia

La estructura se basa en una cadena de siete carbonos con un enlace triple que comienza en el carbono 2. Se agregan los grupos metilo en la posición indicada.

Respuesta

$$\overset{1}{C}—\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}—\overset{4}{C}—\overset{5}{C}—\overset{6}{C}—\overset{7}{C}$$

Se agregan dos grupos metilo al carbono 5 y átomos de hidrógeno suficientes para completar los enlaces de cada átomo de C.

$$\overset{1}{CH_3}\overset{2}{C}\equiv\overset{3}{C}\overset{4}{CH_2}\overset{\displaystyle CH_3}{\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{5}{C}}}\overset{6}{CH_2}\overset{7}{CH_3}$$

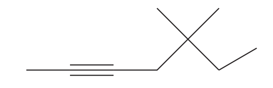
La cadena de carbono se numera para dar al enlace triple los números más pequeños posibles aunque a los sustituyentes metilo les correspondan números de posición más grandes.

Ahora debe resolver el ejercicio 28.

© Charles D. Winters

En el soplete de oxi-acetileno se emplea acetileno como combustible.

► La representación esqueletal del 5,5-dimetil-2-heptino es



Ejemplo 23.10 Nomenclatura de alquinos

Dé el nombre IUPAC del compuesto

$$\begin{array}{l} CH_3\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}HC{\equiv}CCH_2CH_3 \end{array}$$

Estrategia

Se identifica la cadena más larga y se numera en forma tal que dé al enlace triple el número más pequeño posible. A continuación se especifica el nombre y la posición del sustituyente.

Respuesta

La cadena continua de carbono más larga que comprende al enlace triple tiene seis átomos de C. Las siguientes son dos formas de numerar esta cadena y en ambas el enlace triple está entre los átomos de C 3 y 4.

$$\overset{1}{C}H_3\overset{2}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}H\overset{3}{C}{\equiv}\overset{4}{C}\overset{5}{C}H_2\overset{6}{C}H_3 \qquad \overset{6}{C}H_3\overset{5}{\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}}H\overset{4}{C}{\equiv}\overset{3}{C}\overset{2}{C}H_2\overset{1}{C}H_3$$

Como se necesita que el sustituyente metilo también tenga el menor número posible, se selecciona la primera opción. El nombre del compuesto es 2-metil-3-hexino.

Ahora debe resolver el ejercicio 30.

Hidrocarburos aromáticos

Al principio, la palabra "aromático" se aplicaba a sustancias de olor agradable. Ahora esta palabra describe al benceno, sus derivados y algunos otros compuestos que exhiben propiedades químicas semejantes. Algunas de estas sustancias tienen olor muy desagradable a causa de los sustituyentes del anillo bencénico; por otra parte, muchos compuestos fragantes no tienen anillos bencénicos.

En cierto tiempo, en la fabricación de acero se ocupaban grandes cantidades de coque, el cual se preparaba por calentamiento de carbón bituminoso a altas temperaturas y en ausencia de aire. En este proceso también se favorecía la formación de *gas de hulla* y de *alquitrán de hulla*. Como una gran cantidad de hulla se convertía en coque, también se producía alquitrán de hulla en grandes cantidades. Se usaba como fuente de compuestos aromáticos. Por cada tonelada de carbón mineral (hulla) que se convertía en coque, se obtenían alrededor de 5 kg de compuestos aromáticos. En la actualidad, la fuente principal de hidrocarburos aromáticos es la refinación del petróleo.

▶ Los componentes principales del gas de hulla son hidrógeno (≈50%) y metano (≈ 30%).

Las primeras investigaciones de las reacciones de los hidrocarburos aromáticos llevaron al desarrollo de métodos de preparación de una gran variedad de colorantes, medicamentos, saborizantes, perfumes y explosivos. En épocas más recientes, se ha sintetizado un gran número de polímeros, como plásticos y textiles, a partir de estos compuestos.

▶ En la destilación del alquitrán de hulla se obtienen varios compuestos aromáticos.

23.5 Benceno

El *benceno* es el hidrocarburo aromático más sencillo. Mediante el estudio de sus reacciones puede aprenderse bastante sobre los hidrocarburos aromáticos. En 1825, Michael Faraday descubrió el benceno al efectuar la destilación fraccionada de un subproducto del aceite que se obtenía en la fabricación del gas de iluminación a partir del aceite de ballena.

El análisis elemental y la determinación de su masa molecular indican que la fórmula molecular del benceno es C_6H_6, lo que sugiere que es una molécula muy insaturada. Sin embargo, sus propiedades son por completo distintas de las de los alquenos y los alquinos.

Como sólo se puede obtener un producto monosustituido y no pueden prepararse productos adicionales en muchas de sus reacciones, sabemos de manera concluyente que el benceno posee una *estructura anular simétrica*. Dicho de otro modo, cada átomo de H es equivalente a cualquier otro átomo de H, lo cual sólo es posible en una estructura anular simétrica *a*).

δ+ 0 δ−

Modelo de una molécula de benceno, C_6H_6, generado por computadora.

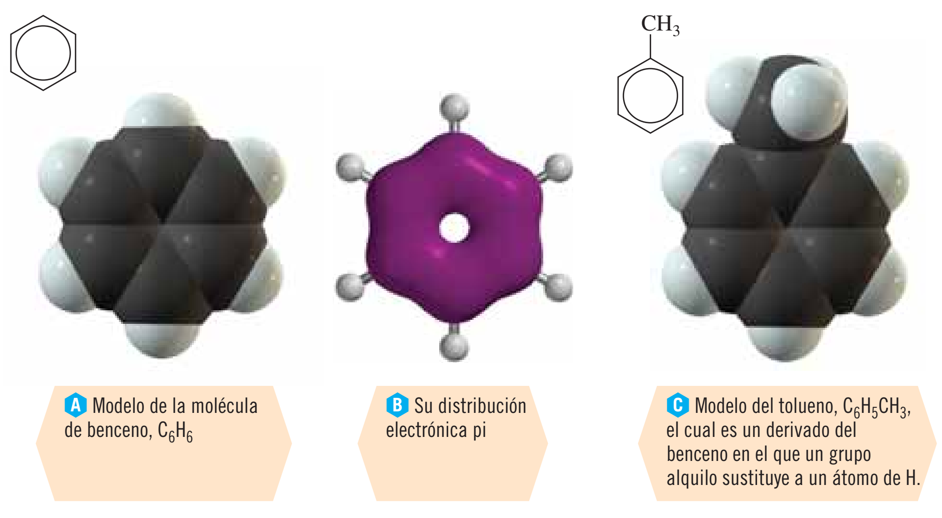
a) (sólo el esqueleto) ***b)*** ⟷

El debate sobre la estructura y los enlaces del benceno duró por lo menos 30 años. En 1865, Friedrich Kekulé (1829-1896), propuso que la estructura del benceno era intermedia entre estas dos estructuras [parte *b*) de las estructuras precedentes] que ahora reciben el nombre de estructuras resonantes. El benceno suele representarse como:

o más simplemente

► La estructura del benceno se describe en detalle en términos de la teoría de OM en la sección 9.6.

Los 12 átomos de la molécula de benceno están dispuestos sobre un plano, lo que sugiere que cada carbono tiene hibridación sp^2. Los seis átomos de C con hibridación sp^2 se encuentran en un plano y los orbitales *p* no híbridos se extienden por arriba y abajo del plano. La superposición de lado a lado de los orbitales *p* forma orbitales pi (véase la figura 9.11). Los electrones asociados con los enlaces pi están *deslocalizados* a lo largo de todo el anillo bencénico (figura 23.11*a*, *b*).



A Modelo de la molécula de benceno, C_6H_6

B Su distribución electrónica pi

C Modelo del tolueno, $C_6H_5CH_3$, el cual es un derivado del benceno en el que un grupo alquilo sustituye a un átomo de H.

Figura 23.11

© Charles D. Winters

Cada uno de estos productos contiene compuestos basados en el anillo bencénico.

23.6 Otros hidrocarburos aromáticos

Las moléculas de benceno que tienen sustituyentes alquilo reciben el nombre de **alquilbencenos**. El más sencillo de ellos es el metilbenceno (cuyo nombre común es tolueno), que se muestra en la figura23.11*c*. Los dimetilbencenos se llaman xilenos. Se sabe que tres compuestos diferentes (tabla 23.6) tienen la fórmula $C_6H_4(CH_3)_2$ (véase el margen). Estos tres xilenos son *isómeros de constitución*. Para darles nombre (así como a otros bencenos disustituidos), se usan los prefijos *orto-* (abreviado *o*-), *meta-* (*m*-) o *para-* (*p*-) para indicar la posición relativa de los

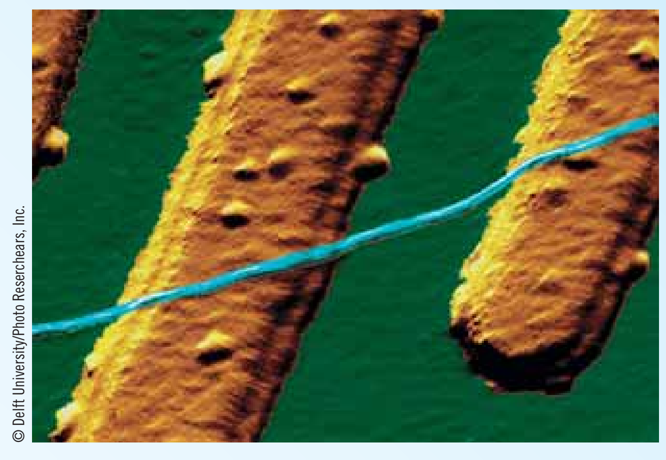
Nanotecnología

Los químicos son muy adeptos a reflexionar sobre la materia a nivel atómico y molecular. Sin embargo, para controlar las características físicas de los materiales de uso cotidiano, primero debemos relacionar sus propiedades *moleculares* con sus propiedades a *gran escala*. Por ejemplo, la forma y el momento dipolar de una molécula tienen influencia sobre la fuerza de las interacciones *entre* las moléculas, las cuales, a su vez, determinan el punto de fusión de un sólido constituido por *muchas* de esas moléculas. Una comprensión clara de estas relaciones químicas microscópicas/macroscópicas es lo que permite a los científicos e ingenieros crear materiales adecuados para ciertos usos específicos. Pero, ¿qué pasaría si pudiéramos usar la "ingeniería" directamente a nivel molecular? Una disciplina emergente que se conoce con el nombre de *nanotecnología* tiene que ver con el diseño de dispositivos de tamaño molecular para hacer el trabajo de objetos que en forma tradicional se manipulan a una escala mucho mayor.

Dado que la longitud de un enlace químico es del orden de 1-5 Å (1 angstrom $= 1 \times 10^{-10}$ metros), el tamaño de las moléculas y los pequeños conjuntos de moléculas es hasta de unos cientos de nanómetros (1 nanómetro $= 1 \times 10^{-9}$ metros). A este nivel, las partículas químicas no han alcanzado la masa crítica necesaria para tener un comportamiento macroscópico y siguen comportándose como moléculas individuales en ciertos aspectos. Como resultado, estas "nanopartículas" con frecuencia poseen propiedades inusuales superiores en comparación con estructuras más grandes.

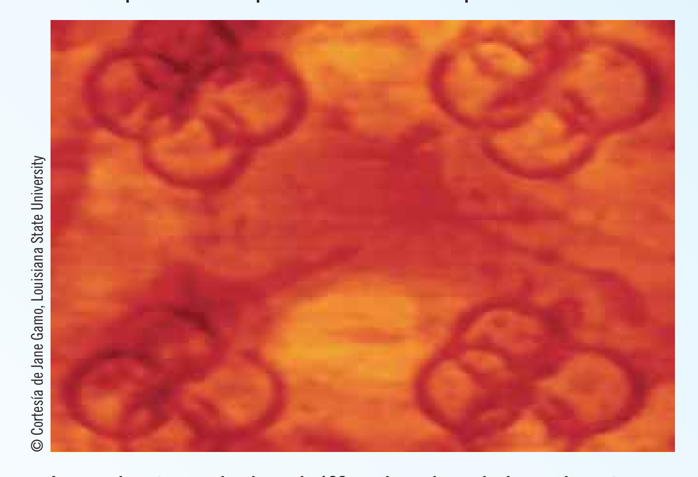
Una aplicación muy anticipada de la nanotecnología es la electrónica molecular, en la cual los componentes de los circuitos integrados (chips) de las computadoras (que actualmente alcanzan el límite del menor tamaño que puede lograrse mediante las técnicas de fabricación ordinarias), podrían sustituirse por dispositivos más rápidos y de menor tamaño constituidos por moléculas individuales. Por ejemplo, los nanotubos de carbono (estructuras huecas diminutas que se componen por completo de átomos de carbono) potencialmente podrían usarse de esta manera, ya que su excelente conductividad térmica y eléctrica les permite funcionar como "alambres" moleculares. Mientras que los alambres ordinarios que se obtienen a partir de metales conductores siempre tienen algunos defectos que limitan su eficiencia, la naturaleza de molécula individual de los nanotubos de carbono los hace libres de imperfecciones. Su estructura libre de imperfecciones también da lugar a propiedades únicas, como una resistencia por peso unitario mucho mayor que la del acero. Los nanotubos de carbono ya se han utilizado para endurecer el equipo deportivo de máximo rendimiento y peso ligero, como palos de golf y armazones de bicicletas.

Ya que muchas estructuras biológicas pertenecen a la nanoescala, el tratamiento del cáncer y otras enfermedades podrían recibir inmensos beneficios de la nanotecnología. Las partículas con tamaño aproximado menor a 50 nm de diámetro pueden entrar a casi todas las células, en tanto que las de menos de 20 nm pueden pasar a través de los vasos sanguíneos hacia los tejidos, lo cual permitiría que esos materiales llegaran hasta donde es necesario. Por otra parte, la naturaleza molecular de los nanomateriales significa que pueden modificarse con precisión por ensamblaje químico de varias sustancias que se requieren en diagnosis y terapia. Una sola nanopartícula anticancerosa, construida a partir de un polímero grande o una molécula de proteína, puede, de forma simultánea, llevar un anticuerpo que se una de manera selectiva a células cancerosas (lo cual incrementaría la eficacia del tratamiento), un agente de contraste magnético para obtener una imagen de resonancia magnética y las moléculas de medicamento que se emplean en terapia. Estas pequeñas supermedicaciones multifuncionales del futuro reciben el nombre de "nanoclínicos".



© Delft University/Photo Researchears, Inc.

Imagen a color de microscopía de fuerza atómica (MFA) de un alambre de nanotubo de carbono (*azul*) sobre electrodos de platino (*amarillo*). El nanotubo tiene una sección transversal de 1.5 nm y sólo 10 átomos de ancho, por lo que se le considera el cable eléctrico más pequeño del mundo. Además del potencial para miniaturizar componentes electrónicos, el tamaño pequeño del nanotubo le confiere propiedades que pueden utilizarse para fabricar dispositivos electrónicos completamente nuevos.



© Cortesía de Jane Gamo, Louisiana State University

Imagen de patrones circulares de 100 nm de ancho grabados por la punta nanométrica de la sonda de un microscopio de fuerza atómica sobre una superficie de oro recubierta de moléculas orgánicas de cadena larga. Los colores oscuros indican regiones más profundas en la superficie. Las muescas circulares son de 10 nm de ancho y 1 nm de profundidad. La capacidad para diseñar y crear objetos a escala sobre superficies es una parte importante de la nanotecnología.

Curar el cáncer y reinventar del chip de computadora parece muy ambicioso para cualquier tecnología nueva. Sin embargo, la nanotecnología ha capturado la imaginación humana a tal grado que han aparecido más propuestas aventuradas para su uso, entre las cuales pueden mencionarse intestinos artificiales hechos de películas plásticas miniaturizadas de nanopartículas, balas "inteligentes" con diminutos chips rastreadores del blanco y un "ascensor espacial" que utilice una cuerda de fibra de nanotubo de carbono de 35 400 km y que conecte la Tierra con un satélite para poner materiales en órbita sin emplear cohetes. Aunque estas tecnologías fantásticas puedan o no llegar a lograrse, una cosa es cierta dado los usos más pragmáticos de la nanotecnología: muchas de las "grandes cosas" del futuro podrían en realidad ser muy pequeñas.

Lisa Saunders Baugh

Tabla 23.6 Hidrocarburos aromáticos del alquitrán de hulla

Nombre	Fórmula	p. e. normal (°C)	p. f. normal (°C)	Solubilidad
benceno	C_6H_6	80	+6	Todos son insolubles en agua
tolueno	$C_6H_5CH_3$	111	−95	
o-xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	144	−27	
m-xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	139	−48	
p-xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	138	+13	
naftaleno	$C_{10}H_8$	218	+80	
antraceno	$C_{14}H_{10}$	342	+218	
fenantreno	$C_{14}H_{10}$	340	+101	

sustituyentes en el anillo bencénico. El prefijo *orto-* indica que los dos sustituyentes están unidos a átomos de carbono *adyacentes*; por ejemplo, el 1,2-dimetilbenceno es el *o*-xileno. Con el prefijo *meta-* se identifican los sustituyentes unidos en los átomos de C 1 y 3, de modo que el 1,3-dimetilbenceno es el *m*-xileno. El prefijo *para-* se refiere a los sustituyentes unidos a los átomos de C 1 y 4, así que el 1,4-dimetilbenceno es el *p*-xileno.

CH_3 1 CH_3 2 3 4 5 6

orto-xileno
p. e. = 144 °C
p. f. = −27 °C

CH_3 1 2 3 CH_3 4 5 6

meta-xileno
p. e. = 139 °C
p. f. = −48 °C

CH_3 1 2 3 4 CH_3 5 6

para-xileno
p. e. = 138 °C
p. f. = 13 °C

Resumen de reglas de nomenclatura IUPAC de los derivados del benceno

1. Si sólo hay un grupo en el anillo, no es necesaria la numeración para establecer su posición.
2. Si hay dos grupos en el anillo, se usa la designación tradicional.

   orto- u *o-* para la disustitución 1,2
   meta- o *m-* para la disustitución 1,3
   para- o *p-* para la disustitución 1,4

3. Si hay tres o más grupos en el anillo, se asignan números de tal manera que su suma sea la mínima.

Ejemplos

CH_2CH_3, H, H, H, H, H — etilbenceno

CH_2CH_3, H, H, H, CH_2CH_3, H — *m*-dietilbenceno o 1,3-dietilbenceno

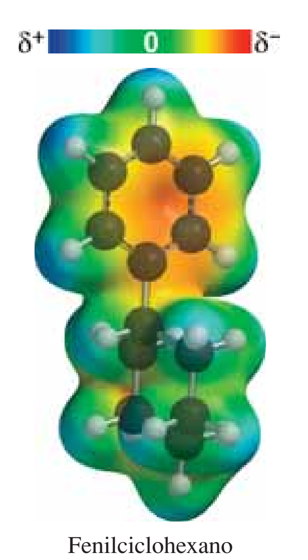
CH_2CH_3, CH_2CH_3, H, H, H, CH_2CH_3 — 1,2,4-trietilbenceno

Cuando se elimina un átomo de H de una molécula de benceno, C_6H_6, el grupo resultante, C_6H_5— o (anillo bencénico)—, recibe el nombre de “fenilo”. De esa forma, en ocasiones se les asigna el nombre mixto de hidrocarburos alquilaromáticos.

fenilciclohexano

1 CH_3, 4 CH_3, 2C=C3, H

trans-2-fenil-2-buteno



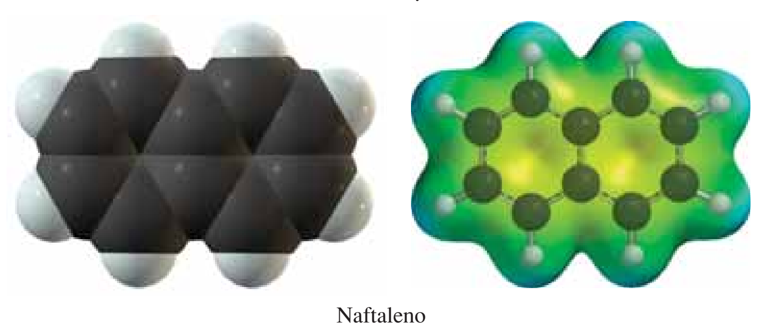
Fenilciclohexano

Otro tipo de hidrocarburos aromáticos se compone de sistemas aromáticos “condensados” o “anillos fusionados”; de estos, los más sencillos son el naftaleno, el antraceno y el fenantreno.

naftaleno, $C_{10}H_8$ antraceno, $C_{14}H_{10}$ fenantreno, $C_{14}H_{10}$

No hay átomos de hidrógeno unidos a los átomos de carbono que intervienen en la fusión de los anillos aromáticos (es decir, los átomos de carbono pertenecen a dos o más anillos aromáticos).

En la nomenclatura de un hidrocarburo aromático y sus derivados es común usar el nombre tradicional como parte del nombre principal, por lo que resulta conveniente saber el nombre y la estructura de los hidrocarburos aromáticos que hasta ahora se han estudiado: el benceno, el tolueno, los tres xilenos, el naftaleno, el antraceno y el fenantreno.



Naftaleno

En la destilación del alquitrán de hulla se obtienen cuatro fracciones volátiles, así como brea que se emplea para el revestimiento de carreteras y en la fabricación de techos de "asfalto" (figura 23.12). En la tabla 23.6 aparecen los ocho hidrocarburos aromáticos que se obtienen de la fracción de "aceite ligero" mediante una destilación fraccionada eficiente.

23.7 Hidrocarburos: resumen

Los hidrocarburos sólo contienen carbono e hidrógeno y pueden subdividirse en varios grupos. Para ayudar al lector a organizar lo que hasta ahora se ha estudiado en este capítulo, resulta conveniente que revise y estudie con detenimiento la figura 23.13.

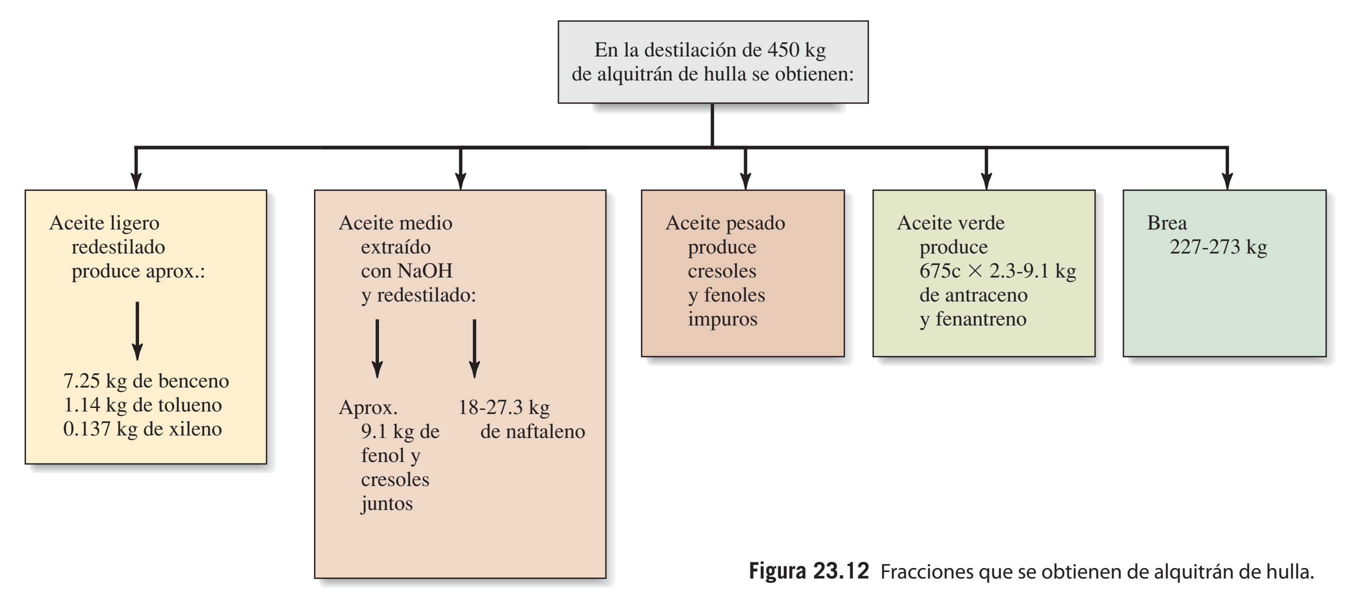
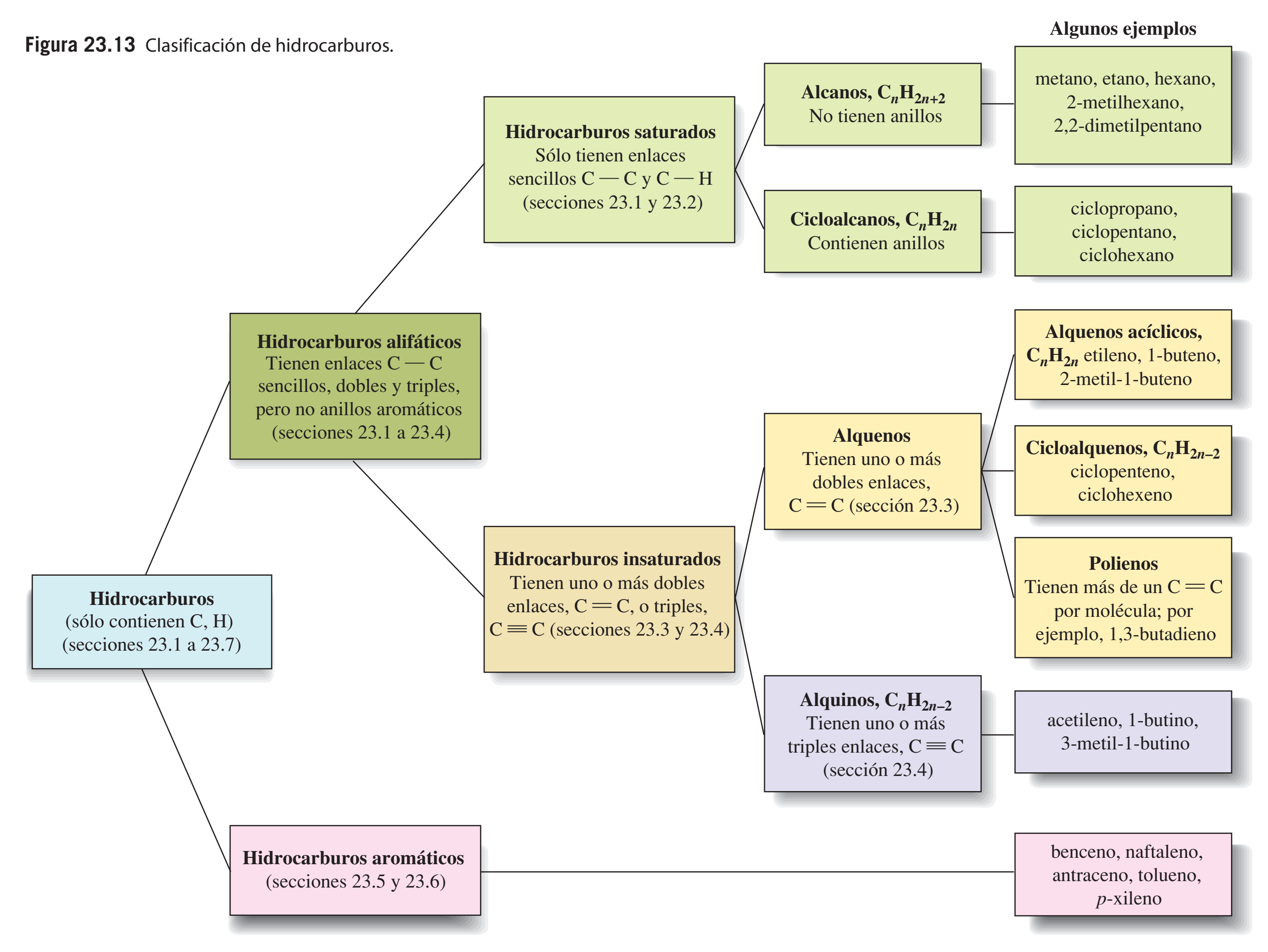


Figura 23.12 Fracciones que se obtienen de alquitrán de hulla.

Figura 23.13 Clasificación de hidrocarburos.



Grupos funcionales

El estudio de la química orgánica se simplifica bastante si se considera a los hidrocarburos como compuestos precursores y los demás compuestos se describen como derivados de ellos. En general, una molécula orgánica se compone de un esqueleto de átomos de carbono con grupos especiales de átomos unidos al esqueleto. Estos grupos especiales de átomos suelen recibir el nombre de **grupos funcionales** porque representan los sitios más comunes de reactividad química (función). Los únicos grupos funcionales que son posibles en los hidrocarburos son los enlaces doble y triple (p. ej., enlaces pi). Los átomos diferentes de C y H se llaman **heteroátomos**. Los más comunes son O, N, S, P y los halógenos. Casi todos los grupos funcionales tienen uno o más heteroátomos.

▶ A medida que se vayan estudiando las siguientes secciones, se recomienda revisar el resumen de la sección 23.15.

En las siguientes secciones se presentarán algunos grupos funcionales que tienen heteroátomos y se aprenderá un poco sobre los tipos de compuestos resultantes. Los grupos alquilo se seguirán representando con el símbolo R—. De ordinario, este símbolo se emplea para representar tanto un grupo alifático (p. ej., un alquilo) como uno aromático (p. ej., tanto un grupo arilo como un fenilo). Cuando se haga referencia específica a un grupo arilo, se utilizará el símbolo Ar—.

▶ Un grupo **alquilo** es un grupo de átomos derivado de un alcano del cual se ha eliminado un átomo de hidrógeno. Un **grupo arilo** es un grupo de átomos que resulta de la eliminación de un átomo de hidrógeno de un sistema aromático. El grupo arilo más sencillo es el fenilo, $—C_6H_5$, que proviene del benceno, C_6H_6.

23.8 Haluros orgánicos

Casi cualquier átomo de hidrógeno de un hidrocarburo puede sustituirse por un átomo de halógeno para dar un compuesto estable. En la tabla 23.7 se muestran algunos haluros orgánicos junto con su nombre.

En el sistema de nomenclatura IUPAC, a los haluros orgánicos se les asigna el nombre como *halo*-derivados de los hidrocarburos precursores. El prefijo *halo*- puede ser *fluoro*-, *cloro*-, *bromo*- o

Tabla 23.7 Algunos haluros orgánicos

Fórmula	Fórmula estructural	Modelo de barras y esferas	Gráfica de potencial de carga electrostática	p. e. (°C)	Nombre IUPAC Nombre común
CH_3Cl	H—C(H)(H)—Cl			−23.8	clorometano cloruro de metilo
CH_2Cl_2	H—C(Cl)(H)—Cl			40.2	diclorometano cloruro de metileno
$CHCl_3$	H—C(Cl)(Cl)—Cl			61	triclorometano cloroformo
CCl_4	Cl—C(Cl)(Cl)—Cl			76.8	tetraclorometano tetracloruro de carbono
$CHCl_2Br$	H—C(Cl)(Br)—Cl			90	bromodiclorometano
$(CH_3)_2CHI$	H—C(H)(H)—C(H)(I)—C(H)(H)—H			89.5	2-yodopropano yoduro de isopropilo
C_5H_7Cl	ciclopenteno (1, 2, 3, 4, 5) con Cl en 3			25	3-clorociclopenteno (existen más isómeros)
C_6H_5I	benceno con I			118	yodobenceno yoduro de fenilo
C_6H_4ClBr	benceno con Br y Cl			204	1-bromo-2-cloro-benceno (existen más isómeros) *o*-bromoclorobenceno
$C_{14}H_9Cl_5$	Cl—C(Cl)(Cl)—C(H)(C₆H₄—Cl)(C₆H₄—Cl)				1,1,1-tricloro-2,2-bis(*p*-clorofenil)-etano DDT

yodo-. Por lo general, a los cloruros de alquilo se les da nombre común de derivados alquilo de los haluros de hidrógeno. Por ejemplo, el nombre IUPAC del CH_3CH_2 — Cl es cloroetano, pero comúnmente se le llama cloruro de etilo por analogía con el H — Cl, cloruro de hidrógeno.

Un átomo de carbono puede estar unido hasta a cuatro átomos de halógenos, de modo que puede existir un gran número de haluros orgánicos. Los compuestos completamente fluorados se conocen con el nombre de *fluorocarbonos* y algunas veces *perfluorocarbonos*. Los fluorocarbonos son aún menos reactivos que los hidrocarburos. Los compuestos saturados en los que se han sustituido todos los átomos de hidrógeno por alguna combinación de átomos de Cl y F se llaman *clorofluorocarbonos* o en ocasiones *freones*. Estos compuestos se emplearon bastante como refrigerantes y propelentes en latas de aerosol. Sin embargo, se ha demostrado que la liberación de clorofluorocarbonos a la atmosfera resulta sumamente dañina para la capa de ozono de la Tierra. Desde enero de 1978, el uso de clorofluorocarbonos en latas de aerosol se prohibió en Estados Unidos y se han realizado esfuerzos tanto para desarrollar controles para los clorofluorocarbonos existentes como para su reemplazo por materiales adecuados. Ahora en muchos países se ha prohibido la fabricación y venta de freones.

▶ Freón es una marca registrada de DuPont de ciertos clorofluorocarbonos. Los productos afines de otras compañías se conocen con otros nombres. Los freones típicos son el triclorofluorometano, $CFCl_3$ (llamado freón 11) y el diclorodifluorometano, CF_2Cl_2 (llamado freón 12).

23.9 Alcoholes y fenoles

El grupo funcional de alcoholes y fenoles es el grupo hidroxilo (— O — H). Puede considerarse que los **alcoholes** son derivados de hidrocarburos saturados o insaturados en los cuales al menos un átomo de H se ha sustituido por un grupo hidroxilo. Las propiedades de los alcoholes son el resultado de la unión del grupo hidroxilo a un átomo de carbono *alifático*, — C — O — H. El etanol (alcohol etílico) es el ejemplo más común (figura 23.14).

Cuando un átomo de hidrógeno de un anillo aromático se sustituye por un grupo hidroxilo (figura 23.15), el compuesto resultante se conoce con el nombre de **fenol**. Estos compuestos se comportan más como ácidos que como alcoholes. Visto de otra forma, puede considerarse que los alcoholes y fenoles son derivados del agua, en la cual un grupo orgánico sustituye a un átomo de H.

H—O—H (agua)

CH_3—CH_2—O—H, con cada C unido a dos H: H—C(H)(H)—C(H)(H)—O—H (etanol)

C_6H_5—O—H (fenol)

agua   etanol   fenol

▶ Al fenol más sencillo se le llama fenol. Al miembro más común de un tipo de compuestos se le suele dar el nombre del grupo. La sal, el azucar, el alcohol y el feno son ejemplos.

Sin duda, esta es una consideración más acertada. En la sección 8.9 se estudió la estructura del agua. El grupo hidroxilo de un alcohol o fenol tiene un enlace de tipo covalente con un átomo

▶ En el ejemplo 18.14 se comparó la acidez del fenol, el agua y el etanol.

Figura 23.14 Modelos del etanol (también llamado alcohol etílico o alcohol de grano), CH_3CH_2OH.

Figura 23.15 Modelos del fenol, C_6H_5OH.

Desarrollo de solventes más amigables con el ambiente

Actualmente los químicos están cada vez más preocupados por los impactos ambientales de los solventes y las soluciones. Cada año se usan miles de millones de litros de agua y solventes orgánicos para fabricar químicos, teñir textiles, limpiar equipo industrial y procesar alimentos. Para poder ser reutilizados, estos materiales deben someterse a tratamientos costosos y muy demandantes de energía. Más aún, el derramamiento accidental de agua sin tratamiento completo o solventes orgánicos provoca la contaminación de mantos acuíferos y la emisión de gases de efecto invernadero. Científicos e ingenieros están activos en el desarrollo de nuevas tecnologías para ayudar a reducir o reemplazar las grandes cantidades de solventes orgánicos que se utilizan hoy en día.

El lavado en seco es un ejemplo de una industria que se encuentra en proceso de adaptación al uso de tecnologías solventes más benignas. Mientras que la mayor parte de los procedimientos de lavado en seco utilizan como solvente limpiador el percloroetileno, que es altamente tóxico, algunas lavanderías están utilizando lo que parecería un sustituto inverosímil: el dióxido de carbono. El CO_2 se puede licuar a temperatura ambiente si se presuriza por encima de los 4480 kPa (44.2 atm). El lavado en seco con dióxido de carbono involucra tratar la ropa con detergentes con fórmulas especiales en agua presurizada con CO_2 a 4830 kPa (47.6 atm). A diferencia de los procedimientos con percloroetileno que requieren calor, el lavado con CO_2 se lleva a cabo a temperatura ambiente, lo que minimiza el desgaste de las prendas y los costos energéticos. Cuando se concluye el ciclo de limpieza y se ha drenado todo el CO_2 líquido con suciedad, se seca la ropa simplemente al regresar el limpiador a la presión ambiental, con lo que se remueve el dióxido de carbono residual en forma de gas. Así, más del 98% del CO_2 utilizado en cada ciclo de lavado se puede recuperar para reutilizarlo. La cadena de lavanderías Hangers usa en la actualidad este proceso en Estados Unidos y Europa.

Otra tecnología prometedora es la extracción de fase fluorada, que funciona bajo una extrapolación de los principios "semejante disuelve a semejante" y "el agua y el aceite no se mezclan". Por lo general, en la síntesis química se explotan ciertas propiedades, como la inmiscibilidad de los solventes orgánicos no polares en agua y las preferencias de solubilidad de la mayoría de los solutos por uno de estos dos medios, para separar los productos de una reacción de subproductos no deseados y reactivos sin usar. Los compuestos orgánicos fluorados, como el perfluorohexano ($CF_3CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$), muchas veces son inmiscibles tanto en solventes orgánicos como en agua y forman una *tercera* capa líquida (fase fluorada) en presencia de soluciones acuosas o no polares a temperatura ambiente (véase la figura complementaria). Los solutos que contienen muchos átomos de flúor en sus estructuras pueden presentar preferencias en extremo selectivas por la fase fluorada, lo que se puede aprovechar para separarlos de manera eficiente de los materiales no fluorados.

Una síntesis química típica que utiliza la extracción de fase fluorada puede implicar combinar dos soluciones inmiscibles, una primera solución de los reactivos en un solvente orgánico no polar y una segunda que contenga un solvente fluorado y un catalizador especialmente modificado para que tenga solubilidad de fase fluorada. Cuando se calienta esta mezcla, se logra que las dos soluciones tengan una miscibilidad temporal, lo que permite que los reactivos y el catalizador se mezclen y ocurra la reacción deseada. Posteriormente, al enfriar la mezcla, las fases orgánicas no polares y las fluoradas se separan de nuevo en sus fases; así, los productos de la reacción se quedan en la fase orgánica no polar y el catalizador (que por lo general es un material costoso o poco amigable con el ambiente) se queda atrapado de manera selectiva en la fase fluorada, donde se puede recuperar de forma eficiente.

Los solventes siempre serán un elemento necesario de las operaciones industriales. Así que mientras no puedan ser eliminados por completo, los investigadores y reguladores pueden trabajar para acelerar el desarrollo e implementación de tecnologías más "verdes", más benéficas

de carbono; sin embargo, el enlace O — H es muy polar. El átomo de oxígeno tiene dos pares de electrones no compartidos y el ángulo de enlace C — O — H es casi de 104.5°.

La presencia de un grupo alquilo o arilo modifica las propiedades del grupo — OH. La acidez de los *alcoholes* es extremadamente débil y por esta razón estos compuestos se consideran neutros. Los *fenoles* son también ácidos débiles.

Muchas de las propiedades de los alcoholes dependen de si el carbono al que está unido el grupo hidroxilo está enlazado a *uno*, *dos* o *tres* átomos de carbono más.

> Los **alcoholes primarios** tienen un grupo R; los **alcoholes secundarios** tienen dos grupos R; y los **alcoholes terciarios** tienen tres grupos R unidos al átomo de carbono enlazado al grupo —OH.

ecológicamente hablando. En lo que se refiere a preocupaciones ambientales, los químicos trabajan para asegurar que algún día los solventes no sean más parte del problema, sino, hablando literal y metafóricamente, parte de la solución.

Lisa Saunders Baugh

© Cortesía de Fluorous Technologies, Inc.

Cuando se intenta mezclar un solvente orgánico no polar (*arriba*), agua (*en medio*) y un solvente fluorado (*abajo*), estos se separan en tres fases distintas, que aquí están teñidas con colorantes.

© Con permiso de Thomas Swan & Co. Ltd. UK

La extracción de cafeína con CO_2 fluido supercrítico de los granos de café es una técnica utilizada por cada vez más compañías para producir café descafeinado. Los granos de café se remojan en agua para traer la cafeína hacia la superficie y posteriormente se sumergen en CO_2 a 35 atm y temperatura ambiente. Esto extrae de manera selectiva más del 98% de la cafeína de los granos sin afectar su sabor ni su aroma. La cafeína es soluble en CO_2 supercrítico, pero se precipita una vez que la presión baja y el fluido supercrítico pasa al estado gaseoso.

Si se representan los grupos alquílicos como R, pueden ilustrarse los tres tipos de alcoholes. Los grupos R pueden ser iguales o distintos.

alcohol primario (1°)	alcohol secundario (2°)	alcohol terciario (3°)
$R-CH_2-OH$ (C con H, H)	$R-CH(R')-OH$ (C con R′, H)	$R-C(R')(R'')-OH$ (C con R′, R″)

▶ En la escritura de estructuras orgánicas, suele usarse el símbolo de prima cuando se quiere especificar que los grupos alquilo son diferentes; por ejemplo, R, R′, R″.

Nomenclatura

El nombre sistemático de un alcohol se compone de la raíz del nombre más la terminación *-ol*. Un prefijo numérico indica la posición del grupo — OH de una cadena de tres o más átomos de carbono.

CH_3-OH — metanol, alcohol metílico (alcohol de madera)

$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ — 1-propanol, alcohol propílico (un alcohol primario)

$CH_3-CH(OH)-CH_3$ — 2-propanol, alcohol isopropílico (un alcohol secundario)

$CH_3-C(OH)(CH_3)-CH_2CH_3$ — 2-metil-2-butanol, alcohol *t*-pentílico (un alcohol terciario)

▶ Los compuestos *acíclicos* no contienen anillos.

Ejemplo 23.11 Fórmula de alcoholes

Hay cuatro isómeros de constitución de los alcoholes saturados acíclicos de cuatro carbonos con un — OH por molécula. Escriba la fórmula estructural de cada uno e identifíquelos como primario, secundario o terciario. Dé nombre a cada isómero.

Estrategia

El esqueleto de carbono puede ser una cadena lineal, C — C — C — C o ramificada C — C(—C) — C.

Cada esqueleto posee dos tipos de carbono distintos a los cuales puede estar unido el grupo — OH.

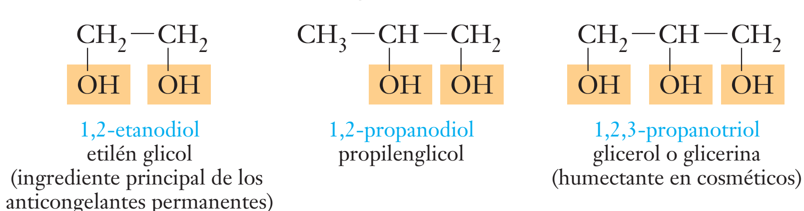
Respuesta

Ahora debe resolver el ejercicio 46.

© Charles Steele

Los polioles se emplean en anticongelantes permanentes y en cosméticos.

Los **polioles** son alcoholes que tienen más de un grupo —OH por molécula. Los que tienen dos grupos —OH por molécula se llaman *glicoles*. Tres ejemplos de polioles importantes son:



Los fenoles se conocen por su nombre común; por ejemplo:

resorcinol | hidroquinona | *o*-cresol | *m*-cresol | *p*-cresol

► En la sección 23.6 se introdujo la notación *o*-, *m*- y *p*-.

Como es de esperarse, los cresoles forman parte de la "creosota", un conservador de la madera.

Propiedades físicas

El grupo hidroxilo —OH es muy polar, en tanto que los grupos alquilo, R, son no polares. Las propiedades de los alcoholes dependen de dos factores: 1) el número de grupos hidroxilo por molécula, y 2) el tamaño de la porción no polar de la molécula.

ROH: parte no polar → H—C—C—O—H ← parte polar

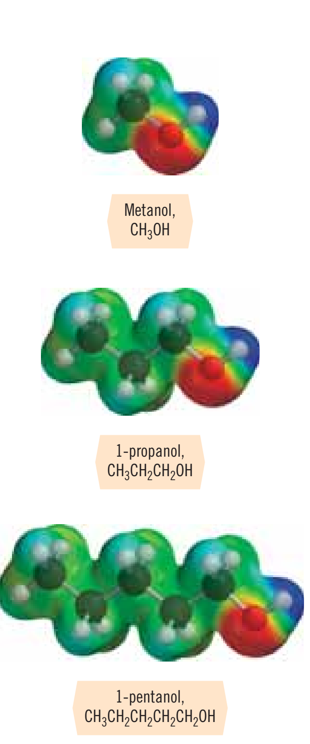
δ− 0 δ+

Etanol, CH_3CH_2OH

Los alcoholes de baja masa molecular son solubles en agua en cualquier proporción (miscibles). Comenzando con los cuatro alcoholes butílicos, la solubilidad en agua disminuye con rapidez al aumentar la masa molecular, lo cual se debe a que las partes no polares de estas moléculas son mucho más grandes que las partes polares. Muchos polioles son muy solubles en agua porque poseen dos o más grupos polares —OH por molécula.

En la tabla 23.8 puede advertirse que el punto de ebullición de los alcoholes primarios no ramificados aumenta y que disminuye su solubilidad en agua conforme aumenta su masa molecular. El punto de ebullición de los alcoholes es mucho mayor que el de los alcanos correspondientes (consulte la tabla 23.2) debido a que los grupos hidroxilo forman enlaces puente de hidrógeno.

Los fenoles son sólidos a 25 °C y ligeramente solubles en agua, a menos que tengan otros grupos polares que interactúen con el agua.



A medida que aumenta el número de grupos no polares CH_2, las moléculas de los alcoholes se vuelven menos polares y disminuye su solubilidad en agua. Las áreas verdosas de las superficies de potencial de carga electrostática (PCE) representan regiones no polares donde la carga atómica es casi de cero. El punto de ebullición también aumenta con el incremento de la masa molecular y el aumento de las fuerzas de dispersión entre las regiones polares de moléculas adyacentes.

Usos

Muchos alcoholes y fenoles son de importancia comercial considerable. El metanol, CH_3OH, que inicialmente se obtenía por destilación destructiva de la madera, también se conoce con el

Tabla 23.8 Propiedades físicas de alcoholes primarios

Nombre	Fórmula	p. e. normal (°C)	Solubilidad en H_2O (g/100 g a 20 °C)
metanol	CH_3OH	65	miscible
etanol	CH_3CH_2OH	78.5	miscible
1-propanol	$CH_3CH_2CH_2OH$	97	miscible
1-butanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	117.7	7.9
1-pentanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	137.9	2.7
1-hexanol	$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	155.8	0.59

nombre de alcohol de madera, y ahora se fabrica en grandes cantidades a partir de monóxido de carbono e hidrógeno. Este alcohol es muy tóxico y causa ceguera permanente cuando se ingiere.

▶ La *fermentación* es un proceso enzimático que llevan a cabo ciertos tipos de levaduras.

El etanol, CH_3CH_2OH, que también recibe el nombre de alcohol etílico o alcohol de grano, puede obtenerse por fermentación de azúcar. En la literatura escrita más antigua se hacía referencia a bebidas que eran obviamente alcohólicas.

Muchos alcoholes sencillos son materias primas importantes en la síntesis industrial de polímeros, fibras, explosivos, plásticos y productos farmacéuticos. Los fenoles se emplean ampliamente en la preparación de plásticos y colorantes. Las soluciones de los fenoles se emplean como antisépticas y desinfectantes. Algunos usos de los polioles son posibles gracias a su punto de ebullición relativamente alto; por ejemplo, la glicerina se emplea como agente humectante en preparaciones cosméticas. El etilenglicol (p. e. = 197 °C), que es miscible con el agua, se usa comercialmente en anticongelantes permanentes.

Modelos del éter etílico (*arriba*) y éter metil fenílico (*abajo*).

23.10 Éteres

Cuando se menciona la palabra “éter” mucha gente piensa en el conocido anestésico éter etílico, pero existen muchos éteres. Sus usos van desde saborizantes artificiales hasta refrigerantes y solventes. Un **éter** es un compuesto en el cual un átomo de O está unido a dos grupos orgánicos.

$$-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-\overset{|}{\underset{|}{C}}-$$

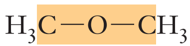
Los alcoholes se consideran como derivados del agua en los cuales un átomo de H se sustituye por un grupo orgánico. Por su parte, los éteres pueden considerarse como derivados del agua en los que ambos átomos de H se sustituyen por grupos orgánicos.

H—O—H	R—O—H	R—O—R′
agua	alcohol	éter

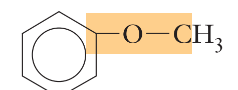
Sin embargo, la semejanza sólo es estructural, ya que los éteres son poco polares y bastante inertes en cuanto a reactividad química. De hecho, sus propiedades físicas son semejantes a las de los alcanos correspondientes; por ejemplo, el CH_3OCH_3 se parece al $CH_3CH_2CH_3$.

Se conocen tres tipos de éteres: 1) alifáticos, 2) aromáticos y 3) mixtos. En casi todos los casos se emplean los nombres comunes de los éteres.

▶ Cuando el anillo bencénico es sustituyente, recibe el nombre de grupo fenilo ($—C_6H_5$).



$H_3C—O—CH_2CH_3$



$H_3C—O—CH_3$	$H_3C—O—CH_2CH_3$	$C_6H_5—O—CH_3$	$C_6H_5—O—C_6H_5$
metoximetano	metoxietano	metoxibenceno	fenoxibenceno
éter dimetílico	éter metil etílico	éter metil fenílico	éter difenílico
(éter alifático)	(éter alifático)	anisol	(éter aromático)
		(éter mixto)	

El éter dietílico es un líquido de punto de ebullición muy bajo (p. e. = 35 °C). El éter dimetílico es un gas que se emplea como refrigerante. Los éteres alifáticos de masas moleculares más altas son líquidos y los éteres aromáticos son líquidos y sólidos.

Incluso los éteres de baja masa molecular son poco solubles en agua. El éter etílico es un solvente excelente de compuestos orgánicos, y se usa bastante para extraer compuestos orgánicos de plantas y de otras fuentes naturales.

▶ El aldehído más sencillo, el formaldehído, $H—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—H$, tiene dos átomos de H pero ningún grupo alquilo o arilo.

23.11 Aldehídos y cetonas

El grupo funcional de aldehídos y cetonas es el grupo carbonilo, $>C=O$. En los **aldehídos**, por lo menos un átomo de H está unido al grupo carbonilo; en las **cetonas**, dos átomos de carbono están unidos al grupo carbonilo. En la figura 23.16 se muestran modelos del formaldehído (el aldehído más sencillo) y de la acetona (la cetona más sencilla).

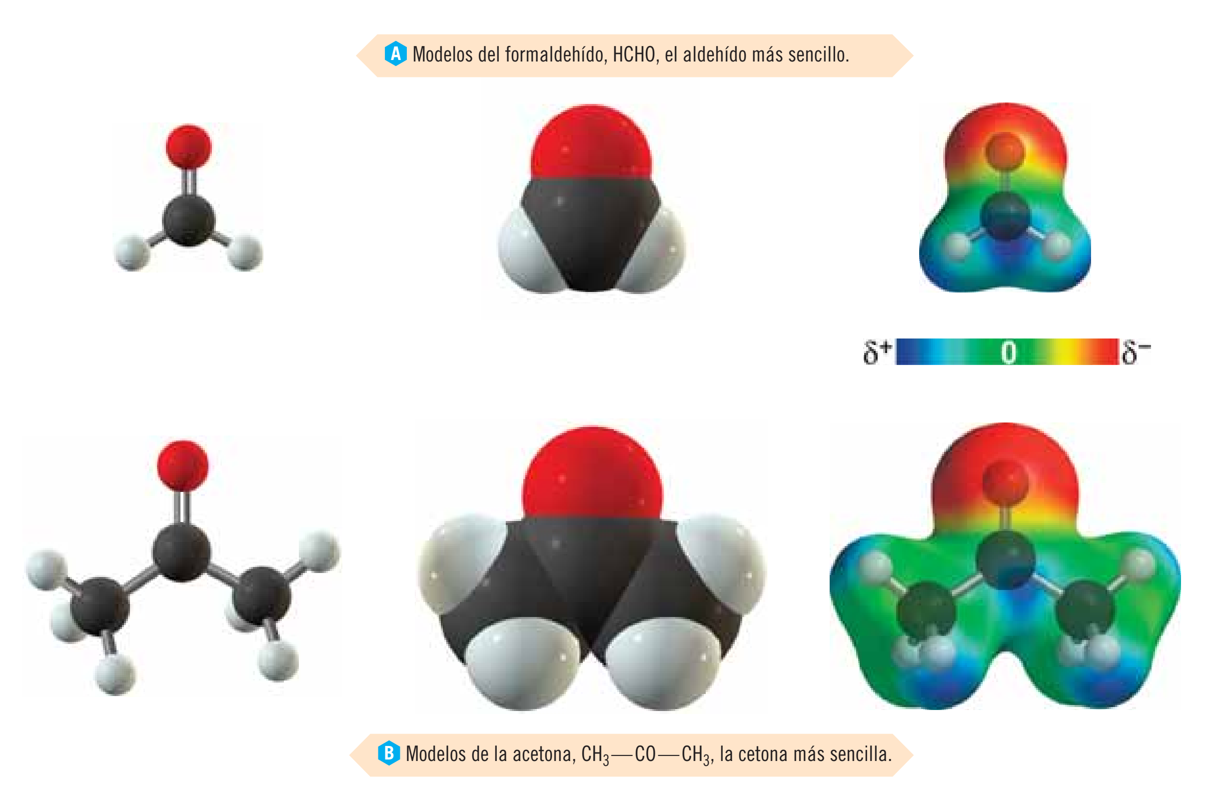


Figura 23.16 Modelos del aldehído y la cetona de menor masa molecular.

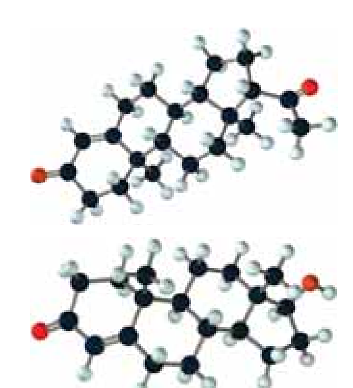
En la nomenclatura de los aldehídos se usa su nombre común, el cual proviene del ácido con el mismo número de átomos de C (tabla 23.9). En la nomenclatura sistemática (IUPAC), el nombre proviene del nombre del hidrocarburo precursor. A la raíz característica se le agrega el sufijo *–al*. El grupo carbonilo tiene prioridad sobre los demás sustituyentes.

Tabla 23.9 Propiedades de algunos aldehídos sencillos

Nombre común	Fórmula	p. e. normal (°C)
formaldehído (metanal)	H—C(=O)—H	−21
acetaldehído (etanal)	CH_3—C(=O)—H	20.2
propionaldehído (propanal)	CH_3CH_2C(=O)—H	48.8
benzaldehído	C_6H_5—C(=O)—H	179.5

© Charles D. Winters

La acetona es el ingrediente activo de algunos productos para quitar esmaltes.



Los esteroides tienen formas moleculares similares pero funciones bioquímicas diferentes. La progesterona (*arriba*), una hormona sexual femenina, y la testosterona (*abajo*), una hormona sexual masculina, son ambas cetonas.

El formaldehído se ha utilizado desde hace mucho tiempo como desinfectante y fijador de especímenes biológicos (incluido el líquido para embalsamar). Su uso más importante es en la fabricación de ciertos plásticos y en aglutinantes de contrachapados de madera (triplay). Muchas sustancias naturales importantes son aldehídos y cetonas. Como ejemplo pueden mencionarse las hormonas sexuales, algunas vitaminas, el alcanfor y los saborizantes que se extraen de las almendras y la canela. Los aldehídos tienen un doble enlace carbono-oxígeno y por eso son compuestos muy reactivos. En consecuencia, son muy valiosos en síntesis orgánica, en particular en la formación de cadenas de carbono.

La cetona más sencilla se llama acetona. Otras cetonas de uso ordinario suelen conocerse por su nombre común, el cual se obtiene al mencionar los grupos alquílicos o arílicos unidos al grupo carbonilo.

$CH_3{-}C({=}O){-}CH_3$ acetona

$CH_3{-}C({=}O){-}CH_2CH_3$ metil etil cetona

$CH_3CH_2{-}C({=}O){-}CH_2CH_3$ dietilcetona

ciclohexanona

acetofenona (metil fenil cetona)

benzofenona (difenil cetona)

El nombre sistemático de las cetonas se deriva de los hidrocarburos precursores. A la raíz característica se le agrega el sufijo *-ona*.

$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}({=}O){-}\overset{3}{C}H_2{-}\overset{4}{C}H_3$ butanona

$\overset{1}{C}H_3{-}\overset{2}{C}H_2{-}\overset{3}{C}({=}O){-}\overset{4}{C}H(CH_3){-}\overset{5}{C}H_2{-}\overset{6}{C}H_3$ 4-metil-3-hexanona

Las cetonas son solventes excelentes. La acetona es muy útil porque disuelve casi todos los compuestos orgánicos y, sin embargo, es miscible en el agua. La acetona se emplea bastante como solvente en la fabricación de lacas, removedores de pinturas, explosivos, plásticos, medicamentos y desinfectantes. Algunas cetonas de alta masa molecular se usan mucho en fijadores de perfumes. Las estructuras de algunos aldehídos y cetonas de procedencia natural son:

$C_6H_5{-}CH({=}O)$ benzaldehído (almendras)

$C_6H_5{-}CH{=}CH{-}CH({=}O)$ cinamaldehído (canela)

HO–$C_6H_3(OCH_3)$–CH(=O) vainillina (vainilla)

muscona (almizcle de venado, se usa en perfumes): CH_3CH, CH_2, $C{=}O$, $(CH_2)_{12}$

testosterona (hormona sexual masculina): H_3C, H_3C, OH, O

alcanfor: H_3C, CH_3, CH_3, O

Tabla 23.10 Punto de ebullición del amoniaco y de algunas aminas

Nombre	Fórmula	Punto de ebullición (°C)
amoniaco	NH_3	−33.4
metilamina	CH_3NH_2	−6.5
dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	7.4
trimetilamina	$(CH_3)_3N$	3.5
etilamina	$CH_3CH_2NH_2$	16.6
anilina	$C_6H_5NH_2$	184
etilendiamina	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	116.5
piridina	C_5H_5N	115.3
pirrol	C_4H_5N	129.8

▶ El amoniaco actúa como una base de Lewis debido a que tiene un par de electrones no compartidos en el átomo de N (consulte la sección 10.10).

23.12 Aminas

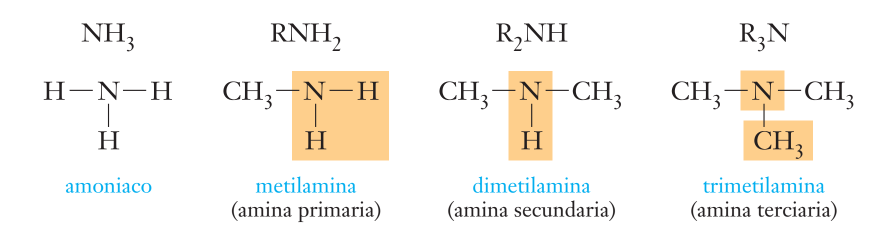
Las **aminas** son derivados del amoniaco, en el cual uno o más átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos alquilo o arilo. Muchas de las aminas de baja masa molecular son gases o líquidos de bajo punto de ebullición (tabla 23.10). Las aminas son compuestos básicos (consulte la tabla 18.6 y la sección 24.4). Las aminas alifáticas de baja masa molecular son solubles en agua. Las diaminas alifáticas de masa molecular moderadamente alta son solubles en agua debido que cada molécula contiene dos grupos —NH_2 muy polares que forman puentes de hidrógeno con el agua.

El olor de las aminas es muy desagradable y muchos de los compuestos con mal olor que se liberan durante la descomposición del pescado se deben a las aminas de baja masa molecular. Las aminas de masa molecular elevada no son volátiles y su olor no es muy perceptible. Uno de los materiales que se emplea para fabricar nailon, la hexametilendiamina, es una amina alifática. Muchas aminas aromáticas se emplean para preparar colorantes de uso muy común en la industria. Las aminas también sirven para preparar muchos productos medicinales, entre ellos los anestésicos locales y las sulfas.

Las aminas están muy diseminadas en la naturaleza en forma de aminoácidos y proteínas, los cuales se encuentran en todas las estructuras de animales superiores y en los alcaloides, los cuales se encuentran en la mayoría de las plantas. Algunas de estas sustancias son la base fundamental del tejido animal, y cantidades mínimas de otras tienen efectos fisiológicos cruciales, tanto dañinos como benéficos. Un sinnúmero de otras sustancias de importancia biológica, entre ellas las vitaminas, los antibióticos y otros medicamentos, tienen **grupos amino** —NR_2 (donde R puede representar un H, un grupo alquilo o un grupo arilo).

Estructura y nomenclatura

Existen tres tipos de aminas, dependiendo de si uno, dos, o tres átomos de hidrógeno son reemplazados por grupos orgánicos. Estas aminas se clasifican en **primarias**, **secundarias** o **terciarias**, respectivamente.



N
N
CH3
nicotina

N
CH2
N
C
CH
O
O—CH2
estrictina

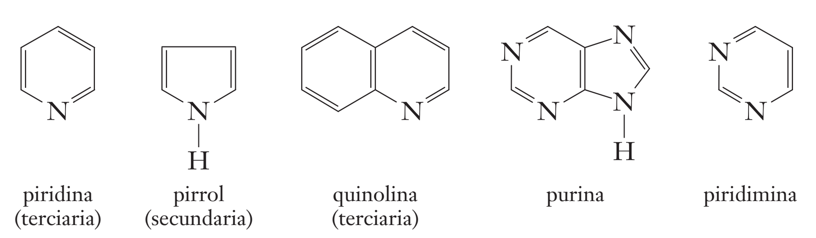
En la nomenclatura sistemática, se considera que las aminas son derivados del amoniaco. A las aminas de estructura más compleja se les nombra como derivados del hidrocarburo precursor y se usa el prefijo *amino-* para describir al grupo $—NH_2$.

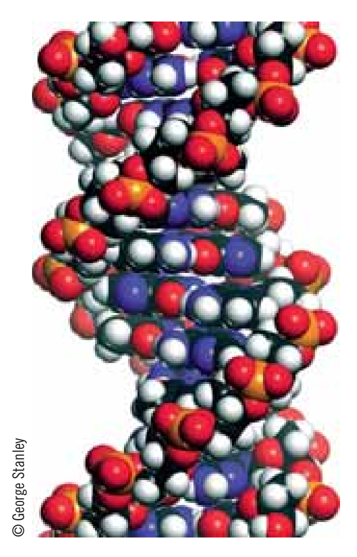
2-aminobutano o *sec*-butilamina 1-amino-3-etilciclohexano

La anilina es la amina aromática más sencilla. A muchas aminas aromáticas se les nombra como derivados de la anilina.

anilina (primaria) *p*-cloroanilina (primaria) 3,4-dibromo-*N*-metil-anilina (secundaria) *N*,*N*-dimetilanilina (terciaria)

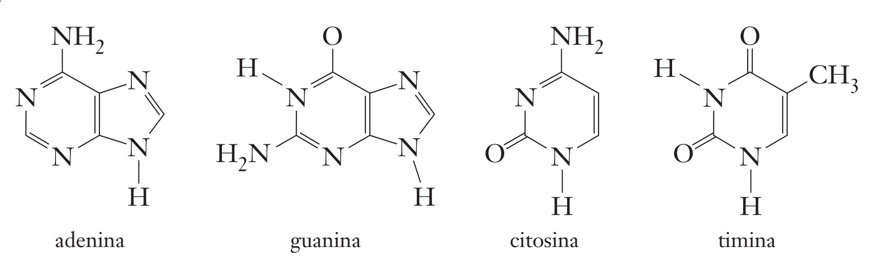
En las **aminas heterocíclicas** el nitrógeno es parte del anillo y está unido a dos átomos de carbono. Muchas de estas aminas se encuentran en el alquitrán de hulla y en una diversidad de productos naturales, por lo que algunas aminas aromáticas y heterocíclicas se conocen por su nombre común.





Modelo compacto de una porción de la estructura de doble hélice del ADN.

Los genes, las unidades de los cromosomas que portan las características hereditarias, son tramos largos del ácido desoxirribonucleico de doble hélice, o ADN. El ADN se compone de cuatro *bases nucleotídicas*: adenina, guanina, citosina y timina. Las primeras dos son purinas modificadas y las últimas dos son pirimidinas modificadas. La secuencia de estas bases fundamentales del ADN actúa como código para dictar la secuencia de los aminoácidos de las proteínas de un organismo. El ADN de cada célula contiene las instrucciones para construir el organismo completo (consulte la sección 24.10).



23.13 Ácidos carboxílicos

► En la fórmula general de alcoholes y éteres, R no puede ser H. En los ácidos carboxílicos, R puede ser H.

Los compuestos donde está presente el **grupo carboxilo**, —C(=O)—O—H, son ácidos. Reciben el nombre de **ácidos carboxílicos**. Su fórmula general es R—COOH. La mayor parte de ellos

Tabla 23.11 Algunos ácidos carboxílicos alifáticos

Fórmula	Nombre común	Nombre IUPAC
$HCOOH$	ácido fórmico	ácido metanoico
CH_3COOH	ácido acético	ácido etanoico
CH_3CH_2COOH	ácido propiónico	ácido propanoico
$CH_3CH_2CH_2COOH$	ácido butírico	ácido butanoico
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2COOH$	ácido caproico	ácido hexanoico
$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	ácido láurico	ácido dodecanoico
$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	ácido palmítico	ácido hexadecanoico
$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	ácido esteárico	ácido octadecanoico

► El ácido fórmico se obtuvo por destilación de hormigas (L. *formica*, "hormiga"); el ácido acético se encuentra en el vinagre (L. *acetum*, "vinagre"); el ácido butírico en la mantequilla rancia (L. *butyrum*, "mantequilla"); y el ácido esteárico se encuentra en grasas animales (Gr. *stear*, "sebo de res"). El ácido caproico es uno de los ácidos llamados "ácidos caprinos", debido a su olor.

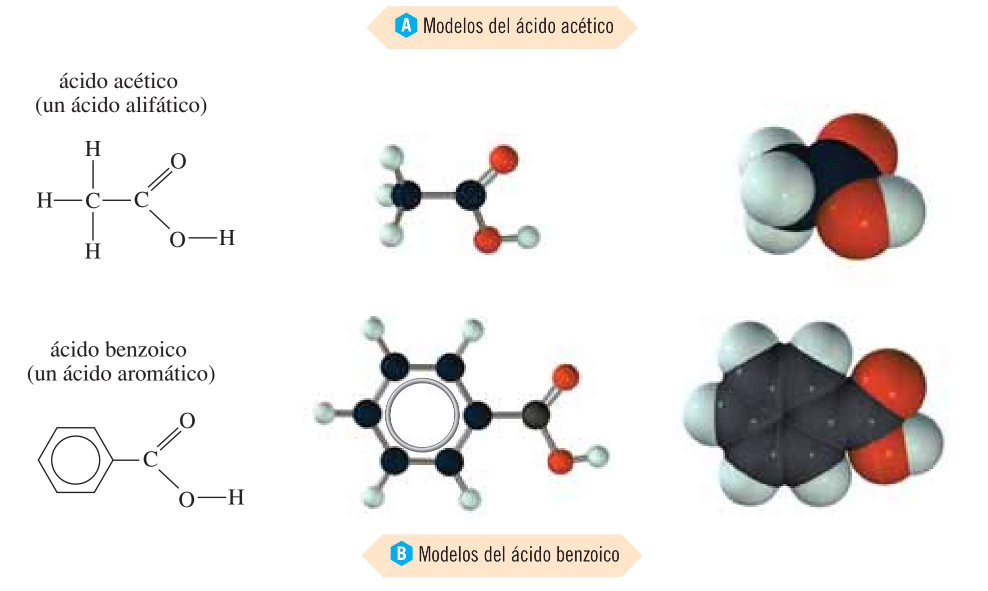


Figura 23.17 Modelos de algunos ácidos carboxílicos.

son *ácidos débiles*; sin embargo, son ácidos mucho más fuertes que los fenoles. En la nomenclatura sistemática de los ácidos carboxílicos, al nombre del hidrocarburo precursor se le agrega el sufijo *-ico* y se le antepone la palabra *ácido* (tabla 23.11). Sin embargo, los nombres comunes prevalecen sobre los nombres sistemáticos. En los ácidos aromáticos, el grupo carboxilo está unido al anillo aromático (figura 23.17).

Los ácidos orgánicos se encuentran en varios productos naturales y muchos se conocen desde la Antigüedad. Su nombre común (trivial) proviene de una palabra griega o latina que indica la fuente de su origen (consulte la tabla 23.11).

El nombre de los ácidos carboxílicos modificados muchas veces proviene del nombre común de los ácidos, en los cuales la posición de los sustituyentes se indica con letras griegas pequeñas, que comienzan en el carbono *adyacente* al grupo carboxilo, en lugar de numerar los carbonos de la cadena.

► Los ácidos carboxílicos alifáticos de cadena larga suelen recibir el nombre de *ácidos grasos* debido a que muchos se obtienen de grasas animales.

$^{\beta}CH_3-{}^{\alpha}CH(Br)-C(=O)OH$

ácido 2-bromopropanoico
(ácido α-bromopropiónico)

$^{\gamma}CH_2(OH)-{}^{\beta}CH_2-{}^{\alpha}CH_2-C(=O)OH$

ácido 4-hidroxibutanoico
(ácido γ-hidroxibutírico)

► Los derivados de los ácidos α-hidroxicarboxílicos se usan comúnmente en algunas preparaciones cosméticas.

La química de los pigmentos de los artistas

En cierta forma, una obra maestra artística puede considerarse también como una obra maestra de la química: en la técnica de la pintura, las ideas de un artista se plasman mediante la aplicación de pigmentos con cierto ordenamiento en un lienzo. ¿Y qué son los pigmentos sino compuestos químicos de un color en particular? En efecto, desde los primeros colorantes naturales conocidos hasta los colorantes sintéticos modernos, la ciencia de las pinturas ha desempeñado un papel importante en el desarrollo de la química.

Los pigmentos inorgánicos de procedencia natural se conocen desde la Antigüedad. Los óxidos de hierro y manganeso (a los que los artistas modernos se refieren como tierras rojas, ocre amarillo, ocre oscuro y sienas) se han encontrado en las pinturas rupestres. En Egipto, China y las civilizaciones clásicas, los artistas usaron los colorantes minerales azurita (azul, $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$), rejalgar (rojo, AsS), cinabrio (bermellón, HgS), gis (blanco, $CaCO_3$), barita (blanco, $BaSO_4$) y oropimente (amarillo, As_2S_3). Se emplearon procesos químicos sencillos, como la calcinación y la oxidación, para preparar otros pigmentos, como el amarillo Nápoles ($Pb(SbO_3)_2$), el azul egipcio (un silicato de cobre y calcio, $CuO \cdot CaO \cdot SiO_2$) y el cardenillo (acetato de cobre monohidratado).

Unos cuantos pigmentos que se usaron antes de los tiempos modernos se obtuvieron a partir de fuentes orgánicas naturales. El índigo y la rubia provienen de plantas, mientras que el carmín y el sepia se aislaron de la cochinilla (un insecto) y de la tinta de la sepia (jibia), respectivamente. Sin embargo, los pigmentos orgánicos naturales no son muy permanentes y muchos se han sustituido por colorantes sintéticos muy superiores. Una excepción es la familia de los carbones, que resultan de la carbonización de restos de animales y vegetales (se les conoce con el nombre de negro de humo, carbón animal y negro de marfil). Estos pigmentos se siguen usando bastante en la actualidad.

Desde el comienzo de la Revolución Industrial en el siglo XVIII, muchos pigmentos inorgánicos sintéticos se han sumado o han reemplazado a los colorantes minerales naturales como materiales de los artistas. Estos pigmentos ofrecen las ventajas de permanencia, opacidad, originalidad del color o consistencia (p. ej., las baritas naturales suelen ponerse rosas o amarillas cuando se incluyen pigmentos minerales de hierro y manganeso; en cambio, la variedad sintética conserva su color blanco). Uno de los primeros pigmentos sintéticos fue el azul de Prusia (ferrocianuro férrico, $Fe_4(Fe(CN)_6)_3$), y se preparó por primera vez en 1704. Los cromatos, óxidos y otras sales simples se han utilizado con amplitud como colorantes y reciben su nombre según su tinte y el catión metálico que contienen. Amarillo bario ($BaCrO_4$), rojo cromo ($PbCrO_4 \cdot Pb(OH)_2$), negro marte (FeO), blanco chino (ZnO), naranja cadmio (CdS), verde cromo ($Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$) y azul cerúleo ($CoSnO_3$) son ejemplos de estos pigmentos.

Una vez que se fijan en un lienzo, los pigmentos de artistas no pierden su identidad química. Mientras que el uso de barniz de pinturas puede protegerlos en cierto grado de la atmosfera, los colorantes pueden seguir experimentando las reacciones químicas características de su estructura. El blanco albayalde ($2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$) y otros pigmentos que contienen plomo reaccionan con humos de H_2S presentes en el aire de las ciudades con esmog para formar sulfuro de plomo negro, PbS, lo cual da lugar a un ennegrecimiento indeseable. Los pigmentos de óxidos y sulfuros también pueden descomponerse por reacción con el CO_2 atmosférico para formar carbonatos metálicos. Las reacciones químicas con el cuerpo humano no afectan a los pigmentos, pero sí a las personas y, por esta razón, las pinturas que contienen arsénico, cadmio y mercurio se consideran tóxicas (el término "cólico de los pintores" se refiere al envenenamiento con plomo por inhalación o ingestión del pigmento).

Durante el siglo anterior se desarrollaron nuevos tipos de colorantes orgánicos sintéticos que son más permanentes que los pigmentos orgánicos naturales. Algunos compuestos "orgánicos" sintéticos son compuestos metálicos que contienen ligandos orgánicos como el azul y verde de ftalocianina (conocido como Talo o Monastral), desarrollado en 1920. Estos pigmentos son compuestos de cobre(II) en los que se incorpora un fragmento complejo orgánico cíclico como anión. Otros compuestos sintéticos son especies puramente orgánicas que absorben luz de la región visible debido a sus estructuras. La alizarina (1,2-dihidroxiantraquinona, una rubia sintética) y la quinacridona pertenecen a este tipo de compuestos.

Lisa Saunders Baugh

© Jan Cock/Getty Images

Los pigmentos naturales son polvos de compuestos orgánicos e inorgánicos de colores.

© Golden Artist Colors, Inc.

Un molino mezcla los pigmentos con aceites luminosos para producir la pintura de base de aceite. Los pigmentos de las pinturas por lo general no se disuelven, más bien se dispersan finamente entre el aceite u otro líquido.

Ejemplo 23.12 Isómeros de ácidos carboxílicos

Escriba la fórmula estructural de los cuatro ácidos carboxílicos con fórmula molecular $C_5H_{10}O_2$. Dé también el nombre IUPAC de cada uno.

Estrategia

Primero se escribe la fórmula estructural del ácido carboxílico que no tiene ramificaciones. Luego se elimina un carbono de la cadena lineal y se vuelve a colocar para formar isómeros ramificados. Se verifica si la ramificación puede colocarse en más de una posición y se advierte que la ramificación puede ocupar dos posiciones distintas. Después se elimina un segundo átomo de carbono del isómero de cadena lineal y se verifica si es posible formar más ramificaciones. Los dos átomos de carbono que se eliminaron de la cadena lineal pueden introducirse como sustituyentes metilo. Cada isómero recibe su nombre mencionando la cadena más larga en la que se encuentra el grupo ácido carboxílico. A la raíz del nombre se le agrega el sufijo *-ico* y se le antepone la palabra *ácido*. El nombre de las ramificaciones aparece al principio del nombre.

Respuesta

Isómero 1	$CH_3CH_2CH_2CH_2C(=O)-OH$	ácido pentanoico
Isómero 2	$CH_3CH_2CH(CH_3)-C(=O)-OH$	ácido 2-metilbutanoico
Isómero 3	$CH_3CH(CH_3)CH_2C(=O)-OH$	ácido 3-metilbutanoico
Isómero 4	$CH_3C(CH_3)_2-C(=O)-OH$	ácido dimetilpropanoico

Ahora debe resolver el ejercicio 72a, b.

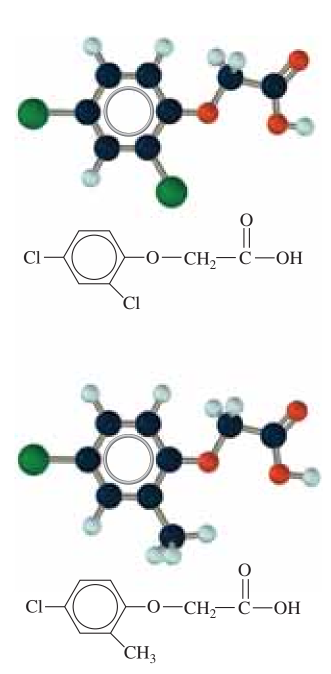
Algunas moléculas de ácidos carboxílicos tienen más de un grupo —COOH (tabla 23.12). Casi siempre se conoce a estos ácidos por su nombre común. Por ejemplo, el ácido oxálico, que se encuentra en el ruibarbo, las espinacas y los tomates, es un ácido dicarboxílico; el ácido cítrico, que se encuentra en los frutos cítricos, es un ácido tricarboxílico.

Los ácidos aromáticos conservan su nombre común o se les da nombre como derivados del ácido benzoico, el cual se considera como el ácido aromático "precursor".

ácido benzoico — ácido *p*-clorobenzoico — ácido 2,4-dimetilbenzoico

Aunque muchos ácidos carboxílicos se encuentran en estado libre en la naturaleza, muchos ocurren como amidas o ésteres (sección 23.14). Los ***α*-aminoácidos** son ácidos carboxílicos sustituidos con la estructura general

$$R-CH(NH_2)-C(=O)-OH$$



Estos dos derivados del ácido acético actúan como herbicidas (destruyen la maleza) por sobreestimulación del crecimiento de la planta.

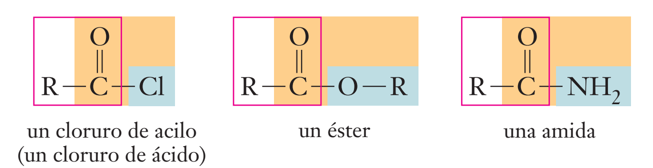
Tabla 23.12 Algunos ácidos orgánicos de procedencia natural

Nombre	Fórmula	Fuente
ácido acético	$CH_3—COOH$	vinagre
ácido cítrico	OH | $HOOC—CH_2—C—CH_2—COOH$ | COOH	frutas cítricas
ácido láctico	$CH_3—CH—COOH$ | OH	leche agria
ácido málico	$HOOC—CH_2—CH—COOH$ | OH	manzana, sandía, jugo de uva, vino
ácido oxálico	$HOOC—COOH$	ruibarbo, espinaca, tomates
ácido quínico	H OH H C—CH_2 COOH C C HO C—CH_2 OH H OH	arándanos
ácido tartárico	$HOOC—CH—CH—COOH$ | | OH OH	jugo de uva, vino

donde R puede ser un grupo alquilo o arilo. Los α-aminoácidos son los componentes de las proteínas, las cuales forman los músculos y tejidos de los animales. Muchos otros ácidos son importantes en el metabolismo y síntesis de grasas por medio de enzimas. El ácido acético (ácido del vinagre) es el producto final de la fermentación de casi todos los productos agrícolas. Esta es la unidad fundamental que los organismos vivos usan en la biosíntesis de una variedad de tipos de productos naturales como ácidos grasos de cadena larga, caucho natural y hormonas esteroidales.

23.14 Algunos derivados de los ácidos carboxílicos

Por sustitución del grupo hidroxilo por otro átomo o grupo de átomos se forman tres tipos importantes de ácidos derivados. Cada derivado contiene un grupo acilo (encerrado en rojo en los siguientes tipos de estructuras generales).



un cloruro de acilo (un cloruro de ácido) un éster una amida

También es común encontrar compuestos aromáticos (donde R = grupos arilo) de estos tipos.

Haluros de acilo (haluros de ácido)

Los **haluros de acilo**, a veces llamados **haluros ácidos**, se relacionan estructuralmente con los ácidos carboxílicos por sustitución del grupo —OH por un halógeno, a menudo cloro, —Cl.

De ordinario, se les da nombre al combinar la raíz del nombre común de los ácidos carboxílicos con la terminación *-ilo* y anteponiendo el nombre del ion haluro. Por ejemplo,

$$CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl \qquad CH_3CH_2CH_2-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-F \qquad C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl$$

cloruro de acetilo — fluoruro de butirilo — cloruro de benzoilo

Los haluros de ácido son muy reactivos y no se han observado en la naturaleza.

Ésteres

Un **éster** puede considerarse como el resultado de eliminar una molécula de agua de un ácido carboxílico y un alcohol. En la eliminación de una molécula de agua entre ácido acético y alcohol etílico se obtiene acetato de etilo.

▶ Como se verá en la sección 24.6, un método para preparar ésteres comprende la reacción catalizada por ácidos de un alcohol y un ácido carboxílico.

$$CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + HO-CH_2CH_3 \longrightarrow CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_2CH_3 + H_2O$$

ácido acético — alcohol etílico — acetato de etilo

El fragmento $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$ proviene del ácido acético, el ácido precursor, y el $-O-CH_2CH_3$ se deriva del etanol, el alcohol precursor. En la figura 23.18 se muestran modelos del acetato de etilo (un éster).

Los ésteres casi siempre se nombran utilizando sus nombres comunes. En esta nomenclatura primero se menciona el nombre del anión derivado del ácido, luego la preposición de y por último el nombre del grupo alquilo derivado del alcohol.

$$CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OC(CH_3)_3 \qquad CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-C_6H_5 \qquad C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OCH_3$$

propionato de *t*-butilo — acetato de fenilo — benzoato de metilo

Por su incapacidad para formar puentes de hidrógeno, los ésteres tienden a ser líquidos con un punto de ebullición mucho menor que el de los ácidos carboxílicos de masa molecular semejante.

Los ésteres más sencillos son sustancias de olor agradable. A ellos se deben el sabor y la fragancia de muchas frutas y flores, y muchos de los sabores artificiales a fruta que se usan en la preparación de pasteles, caramelos y helados (tabla 23.13). Los ésteres de baja masa molecular son excelentes solventes de compuestos no polares; el acetato de etilo es un solvente excelente que da a los quitaesmaltes de uñas su olor característico.

▶ El glicerol es

$$\begin{array}{l} HO-CH_2 \\ \quad\;\; | \\ HO-CH \\ \quad\;\; | \\ HO-CH_2 \end{array}$$

Las **grasas** (sólidas) y los **aceites** (líquidos) son ésteres del glicerol y ácidos alifáticos de masa molecular elevada. Los **ácidos grasos** son ácidos orgánicos de cadena larga cuyos ésteres se encuentran en grasas y aceites. La fórmula general de las grasas y los aceites es

$$\begin{array}{l} R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH \\ \qquad\qquad\quad\;\; | \\ R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2 \end{array}$$

Las porciones de ácido graso, $R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$, pueden ser saturadas o insaturadas. Los grupos R pueden ser iguales o diferentes.

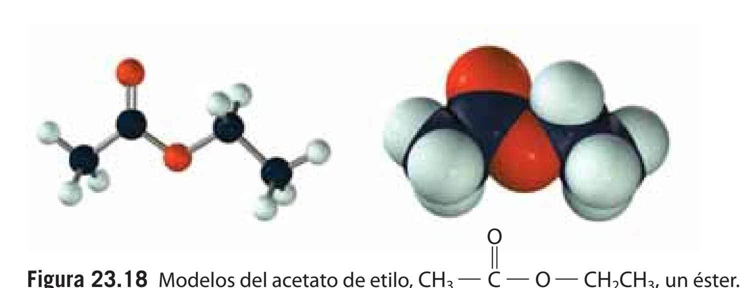
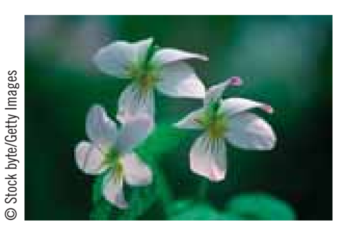


Figura 23.18 Modelos del acetato de etilo, $CH_3-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-O-CH_2CH_3$, un éster.



Flores de manzano.

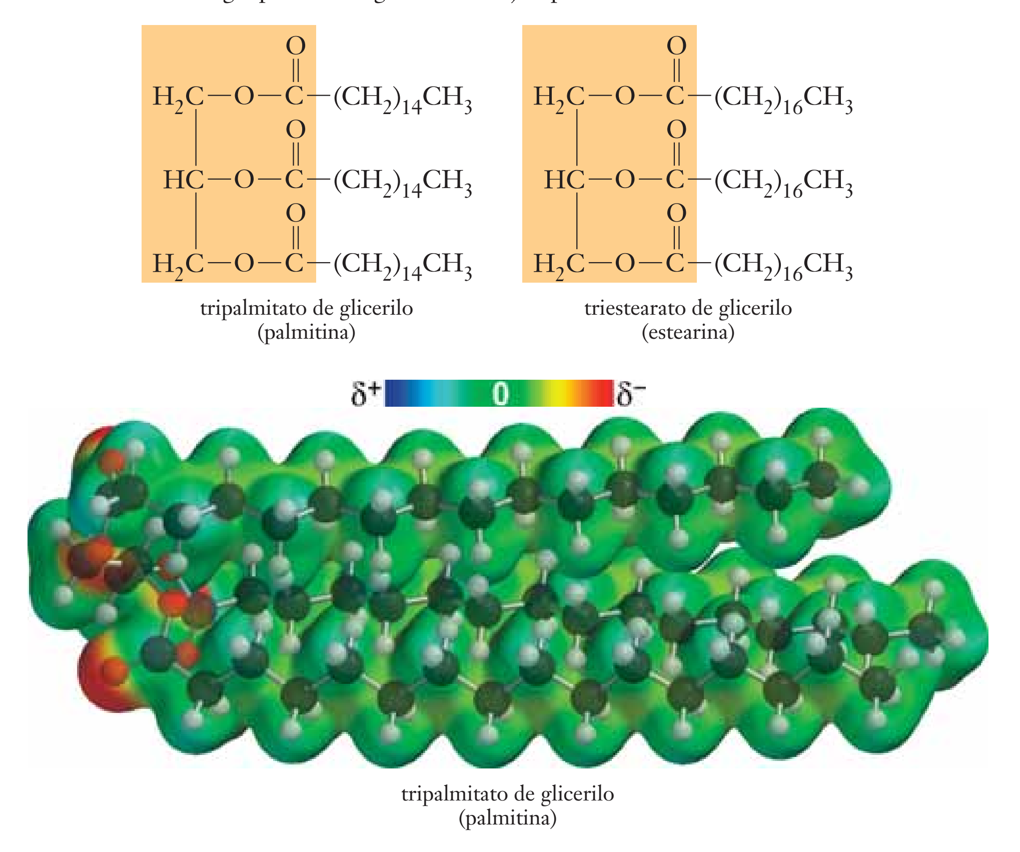
Tabla 23.13 Algunos ésteres comunes

Éster	Fórmula	Olor a
acetato de isoamilo	$CH_3COOC_5H_{11}$	plátano (banana)
butirato de etilo	$C_3H_7COOC_2H_5$	piña (ananá)
butirato de amilo	$C_3H_7COOC_5H_{11}$	chabacano (albaricoque)
acetato de octilo	$CH_3COOC_8H_{17}$	naranja
isovalerato de isoamilo	$C_4H_9COOC_5H_{11}$	manzana
salicilato de metilo	$C_6H_4(OH)(COOCH_3)$	aceite de gaulteria
antranilato de metilo	$C_6H_4(NH_2)(COOCH_3)$	uvas

Las grasas y los aceites de procedencia natural son mezclas de muchos ésteres distintos. La grasa de la leche, el lardo (manteca de cerdo) y el sebo son grasas importantes conocidas. Los aceites de soja, algodón, linaza, palma y coco son aceites importantes.

Los triésteres del glicerol se llaman **glicéridos**. Muchos glicéridos son ésteres simétricos en los cuales todos los grupos R son iguales. Dos ejemplos son

▶ Casi todos los ácidos grasos naturales tienen número par de átomos de carbono porque su síntesis en el organismo humano tiene lugar a partir de grupos acetilo de dos carbonos.



tripalmitato de glicerilo (palmitina)

Las **ceras** son ésteres de ácidos grasos y alcoholes diferentes del glicerol. Casi todos provienen de ácidos grasos de cadena larga y de alcoholes monohidroxilados de cadena larga, que por lo general tienen números pares de átomos de carbono. La cera de abeja es fundamentalmente $C_{15}H_{31}COOC_{30}H_{61}$, mientras que la cera de carnauba contiene $C_{25}H_{51}COOC_{30}H_{61}$. Ambas ceras son ésteres del alcohol miricílico, $C_{30}H_{61}OH$.

Las grasas son ésteres sólidos del glicerol y (en su mayor parte) ácidos saturados. Los aceites son ésteres líquidos que se derivan principalmente de ácidos insaturados y glicerol. La porción ácida de una grasa suele tener número par de átomos de carbono, con frecuencia 16 o 18. Algunos ácidos que se encuentran con frecuencia en grasas y aceites son

butírico	$CH_3CH_2CH_2COOH$
láurico	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
mirístico	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$

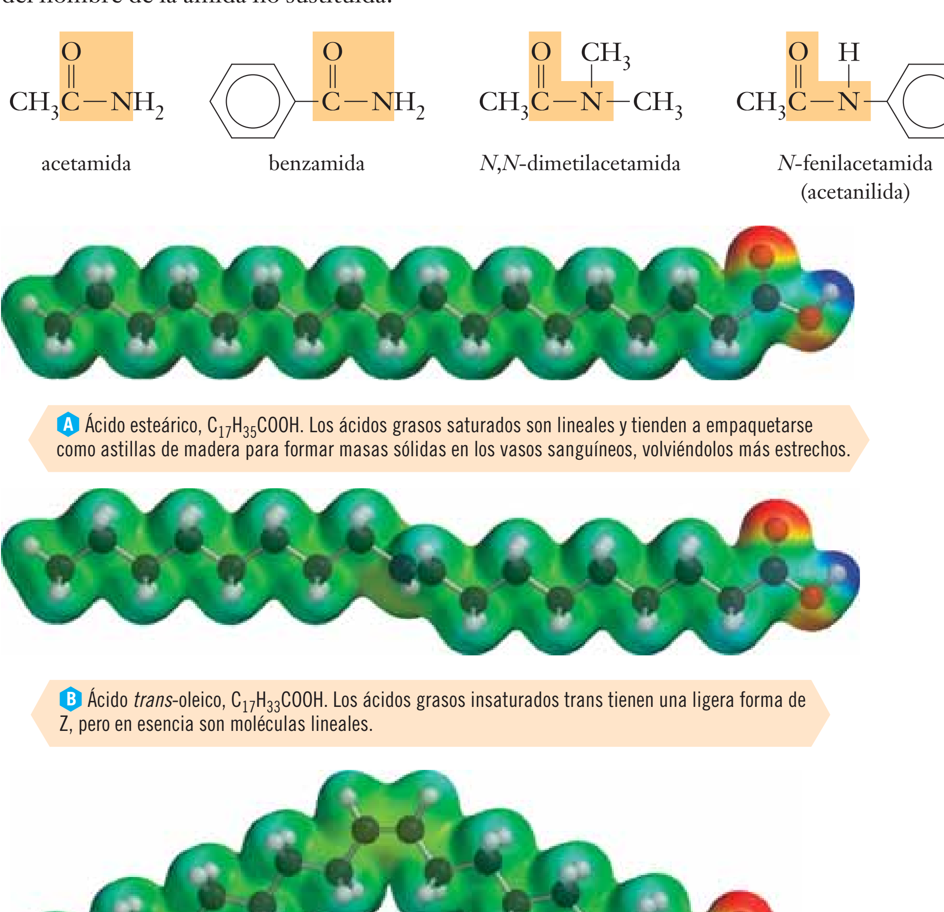
palmítico	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
esteárico	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
oleico	$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
linoleico	$CH_3CH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$
ricinoleico	$CH_3(CH_2)_5CHOHCH_2CH{=}CH(CH_2)_7COOH$

En la figura 23.19a se muestra un modelo del ácido esteárico, un ácido graso saturado de cadena larga.

Las abejas melíferas producen la cera para construir sus panales.

Amidas

Las **amidas** se consideran como derivados de los ácidos orgánicos y amoniaco, aminas primarias o aminas secundarias. El grupo funcional de las amidas es $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N<$. Se les da el nombre de derivados de los ácidos carboxílicos correspondientes; el sufijo *-amida* sustituye el sufijo *-ico* en el nombre del ácido padre. La presencia de sustituyentes alquilo o arilo unidos al átomo de nitrógeno se menciona utilizando la letra *N* y el nombre del (los) sustituyente(s) como prefijo del nombre de la amida no sustituida.



A Ácido esteárico, $C_{17}H_{35}COOH$. Los ácidos grasos saturados son lineales y tienden a empaquetarse como astillas de madera para formar masas sólidas en los vasos sanguíneos, volviéndolos más estrechos.

B Ácido *trans*-oleico, $C_{17}H_{33}COOH$. Los ácidos grasos insaturados trans tienen una ligera forma de Z, pero en esencia son moléculas lineales.

C Ácido *cis*-oleico, $C_{17}H_{33}COOH$. En contraste, los ácidos grasos insaturados cis tienen forma angular, por lo que no se empaquetan tan bien como las estructuras lineales y no se acumulan en los vasos sanguíneos con tanta facilidad. Muchas grasas y aceites vegetales naturales contienen ésteres de ácidos grasos insaturados cis o bien ácidos grasos poliinsaturados. Los problemas de salud asociados con los ácidos grasos saturados pueden disminuir si se ingieren menos grasas animales, mantequilla y lardo. Los problemas que causan los ácidos grasos insaturados *trans* pueden aminorarse consumiendo menos grasas vegetales procesadas.

Figura 23.19 Modelos de ácidos grasos de cadena larga.

QUÍMICA APLICADA

Mantequilla, margarina y grasas *trans*

Los humanos consumieron mantequilla por miles de años antes de que Francia diera a conocer al mundo la margarina a finales de la década de 1860; para 1874, la margarina llegó a Estados Unidos. El consumo de margarina creció con rapidez, en parte, debido al incremento del riesgo de infarto al miocardio que se asociaba con el consumo de la mantequilla.

Tanto la mantequilla como la margarina son esencialmente grasas, pero tienen diferentes tipos de grasas. El ingrediente principal de la mantequilla es la crema, la grasa concentrada de la leche, en tanto que el ingrediente esencial de la margarina es aceite vegetal, la grasa concentrada de las plantas. Aunque casi se ha llegado al consenso de que las grasas de animales son más riesgosas para causar enfermedades cardiacas que los aceites vegetales, casi todos los aceites vegetales que se usan para preparar margarina y alimentos procesados se modifican por hidrogenación.

En el proceso de hidrogenación, se adicionan átomos de hidrógeno a los aceites vegetales insaturados; esto hace que los aceites vegetales se solidifiquen, lo cual los hace más cremosos y prolonga su vida de anaquel. Por desgracia, el proceso de hidrogenación convierte casi el 40% de las moléculas *cis* del aceite vegetal de procedencia natural en los isómeros *trans*, por lo que se les conoce como grasas *trans*. Los aceites de procedencia natural sólo tienen isómeros *cis* y se consideran saludables, pero las grasas *trans* se han ligado a miles de muertes debidas a enfermedades cardiacas. Las dietas altas en aceite vegetal hidrogenado pueden ser tan riesgosas como las altas en grasas animales saturadas.

Para entender los efectos distintos que producen las grasas animales, los aceites vegetales y las grasas *trans*, es necesario saber un poco sobre el colesterol en la sangre. Los especialistas médicos distinguen varios tipos de colesterol, dos de los cuales son LAD (lipoproteínas de alta densidad) y LBD (lipoproteínas de baja densidad). Debido a que las LAD reducen el riesgo de tener enfermedades cardiacas, se les ha dado el nombre de colesterol "bueno"; por su parte, ya que altos niveles de LBD incrementan el riesgo de enfermedades cardiacas, se conocen con el nombre de colesterol "malo". En Estados Unidos, la cantidad promedio de colesterol (entre LAD y LBD) que circula en la sangre de los adultos es del orden de 200 mg por 100 mL de suero.

Una dieta alta en grasas animales suele conducir al aumento del nivel de colesterol en la sangre por encima de 200 mg por 100 mL de suero, con lo cual se incrementa el riesgo de las enfermedades cardiacas. Sin embargo, cuando las grasas animales causan un aumento de colesterol total en la sangre, el incremento es tanto en LAD como en LBD. En contraste, los aceites vegetales hacen que se reduzca el nivel total de colesterol en la sangre, lo cual los hace más saludables que otras grasas. Las grasas *trans* (de los aceites vegetales hidrogenados) también hacen disminuir el nivel total de colesterol en la sangre, aparentando ser saludables, pero por desgracia esta reducción tiene lugar junto con una reducción considerable de los niveles de LAD y un incremento indeseable de los de LBD.

© Science VU-WHC/Visuals Unlimited

Control de la presión sanguínea.

El daño que provocan los aceites vegetales hidrogenados es en particular inquietante porque la margarina constituye una de las fuentes más importantes de calorías en la dieta de Estados Unidos; alrededor de 40 por ciento de la grasa de margarina es el isómero *trans*. Los aceites vegetales hidrogenados se usan en varios pasteles, galletas, frituras y otros alimentos procesados. Resulta irónico que casi todos estos alimentos se consideran saludables porque no contienen colesterol o grasas saturadas.

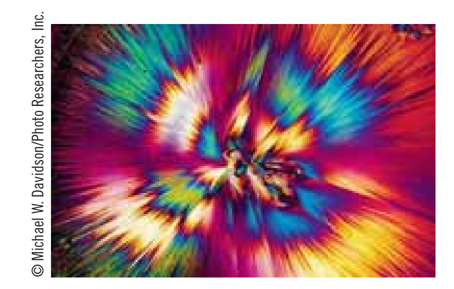
¿Qué podemos hacer para cuidar nuestra salud? Por muchos años, los nutriólogos han aconsejado lo que parece ser "la mejor solución": reducir la ingesta total de grasas al 20% de las calorías de la dieta y reducir el consumo de grasas animales sustituyéndolas por aceites vegetales. Siempre que sea posible, use aceites vegetales no hidrogenados.

Ronald DeLorenzo

Las proteínas son amidas complejas de masa molecular elevada. Algunas fibras sintéticas también son poliamidas (sección 23.19).

23.15 Resumen de grupos funcionales

En la figura 23.20 se compendian algunos grupos funcionales y el tipo de compuestos afines correspondiente.



Cristales de la amida conocida como acetaminofén (Tylenol) vistos bajo luz polarizada. La estructura del acetaminofén es

$$CH_3-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\underset{\displaystyle H}{\underset{|}{N}}-C_6H_4-OH$$

Compuestos orgánicos con grupos funcionales

Grupo funcional	Tipo de compuestos	Algunos ejemplos
$>C=C<$	Alquenos (sección 23.3)	etileno, buteno, ciclohexeno
$-C\equiv C-$	Alquinos (sección 23.4)	acetileno, propino
$-X$ (X= F, Cl, Br, I)	Haluros orgánicos (sección 23.8)	cloruro de metilo, cloroformo
$-OH$	Alcoholes, R—OH (sección 23.9)	alcohol etílico, alcohol metílico, 2-butanol
$-OH$	Fenoles, Ar—OH (sección 23.9)	fenol, *m*-cresol
C—O—C	Éteres (sección 23.10)	éter dietílico, éter metilfenílico, éter difenílico
$-\underset{\mid}{N}-$	Aminas (sección 23.12)	metilamina, anilina, dimetilamina, piridina
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$	Ácidos carboxílicos (sección 23.13)	ácido fórmico, ácido acético, ácido benzoico
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-X$ (X = halógeno)	Haluros de acilo (sección 23.14)	cloruro de acetilo
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OR$	Ésteres (sección 23.14)	acetato de etilo, triestearato de glicerilo
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-N<$	Amidas (sección 23.14)	*N*-metilacetamida, acetanilida, varias poliamidas
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y$	Aldehídos (Y = H) (sección 23.11)	formaldehído, acetaldehído, benzaldehído
$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Y$	Cetonas (Y = R o Ar) (sección 23.11)	acetona, ciclohexanona, alcanfor

Figura 23.20 Resumen de algunos grupos funcionales y tipos de compuestos orgánicos.

Tipos fundamentales de reacciones orgánicas

Los compuestos orgánicos exhiben reacciones muy diversas, que van desde la reactividad limitada de los hidrocarburos y fluorocarbonos hasta la gran variedad de reacciones que experimentan los millones de moléculas orgánicas que poseen varios grupos funcionales. La reactividad depende de la estructura. Con frecuencia se puede predecir el tipo de reacciones que un compuesto puede experimentar identificando los grupos funcionales que posee. No obstante, las características electrónicas y estructurales del *entorno* del grupo funcional también afectan su reactividad. Uno de los aspectos fascinantes de la química orgánica es la capacidad de armonizar con sutileza propiedades tanto físicas como químicas para lograr cambios mínimos en la estructura. Los éxitos de este enfoque han sido innumerables, entre ellos el desarrollo de combustibles y sus aditivos o alternativos, la mejora de productos farmacéuticos para incrementar su efectividad y reducir al mínimo sus efectos secundarios y el desarrollo de polímeros y plásticos con una increíble variedad de propiedades y usos.

En las secciones que restan de este capítulo se introducirán algunos tipos de reacciones que experimentan los compuestos orgánicos. Un tema de tal amplitud como la reactividad de los compuestos orgánicos sólo puede ser manejable si este campo se divide en subtemas. En casi todas las transformaciones orgánicas interviene al menos uno de tres tipos de reacciones fundamentales que se mencionan a continuación. Las tres siguientes secciones se dedicarán a las reacciones de sustitución, adición y eliminación. También se verán algunas secuencias de reacciones en las que se combinan dos o más tipos de reacciones fundamentales.

23.16 Reacciones de sustitución

En una **reacción de sustitución** se elimina un átomo o grupo de átomos unido a un átomo de carbono y otro átomo o grupo de átomos ocupa su lugar. No hay cambio en el grado de saturación del átomo de carbono reactivo.

► El término parafina proviene del latín *parum* "apenas" + *affinis* "relacionado", en referencia a su poca reactividad o afinidad con otros compuestos.

Los hidrocarburos saturados (alcanos y cicloalcanos) son materiales bastante inertes desde el punto de vista químico. Durante muchos años se les dio el nombre de *parafinas* debido a que experimentan unas pocas reacciones. No reaccionan con agentes oxidantes fuertes como el permanganato de potasio y el dicromato de potasio. Sin embargo, reaccionan con los halógenos, el ácido nítrico concentrado y con el oxígeno cuando se encienden. Como es de esperar, los miembros de una serie homóloga (sección 23.1) tienen propiedades químicas semejantes. Si se estudia la química de uno de estos compuestos, pueden hacerse predicciones acerca del comportamiento de los otros con un buen grado de certeza.

Los hidrocarburos saturados pueden reaccionar casi sin alterar la estructura molecular sólo por *desplazamiento*, o *sustitución de un átomo por otro*. A temperatura ambiente, los hidrocarburos saturados de cadena lineal reaccionan con suma lentitud con el cloro y el bromo. A mayor temperatura o en presencia de luz solar u otras fuentes de luz ultravioleta, los átomos de H del hidrocarburo pueden sustituirse con facilidad por átomos de halógeno. Estas reacciones de sustitución reciben el nombre de **reacciones de halogenación**.

La reacción se representa como:

$$\mathrm{H_3C{-}H} + \mathrm{Cl{-}Cl} \xrightarrow[\text{UV}]{\text{calor o}} \mathrm{H_3C{-}Cl} + \mathrm{HCl}$$

metano — cloro — clorometano (cloruro de metilo) p. e. = −23.8 °C

En muchas reacciones orgánicas se forma más de un solo producto. Por ejemplo, en la cloración del CH_4, además de CH_3Cl, se pueden obtener varios productos más, como se muestra en las siguientes ecuaciones.

$$\mathrm{H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl + Cl{-}Cl \longrightarrow Cl{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl + HCl}$$

diclorometano
(cloruro de metileno)
p. e. = 40.2 °C

$$\mathrm{Cl{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl + Cl{-}Cl \longrightarrow Cl{-}\overset{H}{\underset{Cl}{C}}{-}Cl + HCl}$$

triclorometano
(cloroformo)
p. e. = 61 °C

$$\mathrm{Cl{-}\overset{H}{\underset{Cl}{C}}{-}Cl + Cl{-}Cl \longrightarrow Cl{-}\overset{Cl}{\underset{Cl}{C}}{-}Cl + HCl}$$

tetraclorometano
(tetracloruro de carbono)
p. e. = 76.8 °C

Cuando un hidrocarburo posee más de un átomo de C, su reacción con Cl_2 es más compleja. En la primera etapa de la cloración del etano se obtiene el producto que tiene un átomo de Cl por molécula.

$$\mathrm{H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H + Cl{-}Cl \xrightarrow[\text{UV}]{\text{calor o}} H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl + HCl}$$

etano

cloroetano
(cloruro de etilo)
p. e. = 13.1 °C

Cuando se sustituye el segundo átomo de hidrógeno, se forma una mezcla de los dos productos posibles.

$$\mathrm{H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl + Cl{-}Cl \xrightarrow[\text{UV}]{\text{calor o}} \left\{\begin{array}{c} H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{Cl}{\underset{H}{C}}{-}Cl \\ \text{1,1-dicloroetano} \\ \text{p. e. = 57 °C} \\ Cl{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}Cl \\ \text{1,2-dicloroetano} \\ \text{p. e. = 84 °C} \end{array}\right\} + HCl}$$

▶ La mezcla de productos no tiene igual cantidad de moles que los dicloroetanos y, por lo tanto, no se muestra una ecuación estequiométrica balanceada. Como en las reacciones de los hidrocarburos saturados con cloro se pueden formar muchos productos, las reacciones no siempre son tan útiles como se desearía.

El tipo más común de reacciones de un anillo aromático es el de sustitución. La halogenación con cloro o bromo ocurre con facilidad en presencia de un catalizador de hierro o cloruro de hierro(III) anhidro (ácido de Lewis).

▶ Cuando se agrega hierro como catalizador, éste reacciona con el cloro para formar cloruro férrico, el cual es el verdadero catalizador.

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

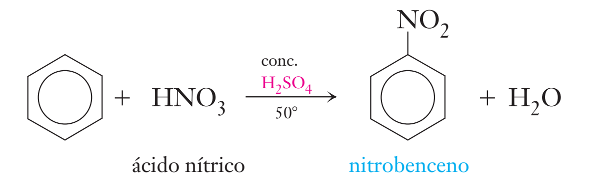
benceno clorobenceno

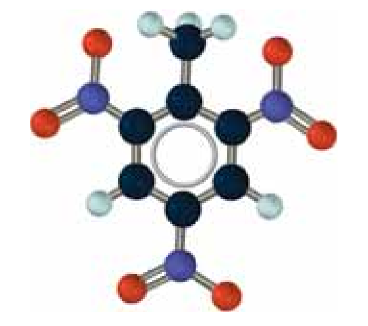
La ecuación suele escribirse en forma condensada como

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

Los anillos aromáticos pueden experimentar *nitración*, sustitución del grupo *nitro*, —NO_2, en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico concentrados a temperaturas moderadas.

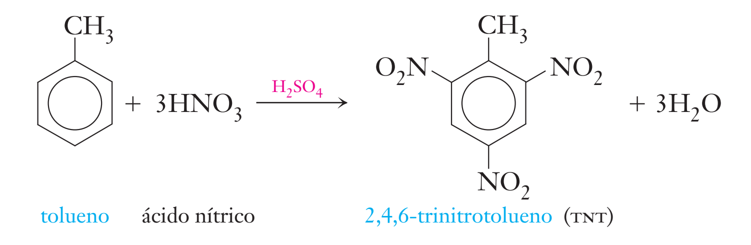
▶ El H_2SO_4 funciona como catalizador y agente deshidratante. El H del producto H_2O proviene del hidrocarburo; el OH proviene del HNO_3.





Modelo de la molécula de TNT.

El explosivo TNT (2,4,6-trinitrotolueno) se fabrica por nitración de tolueno en tres etapas.



Los diferentes grupos del hidrógeno pueden sustituirse por otros átomos o grupos de átomos. Por ejemplo, el átomo de bromo de un bromuro de alquilo puede sustituirse por un grupo hidroxilo para formar un alcohol. El mecanismo de este tipo de reacción suele estudiarse en cursos introductorios de química orgánica.

$$CH_3-\underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle OH}{\underset{|}{CH}}-CH_3 + Br^-$$

▶ Los ésteres inorgánicos sencillos pueden considerarse como compuestos que tienen uno o más grupos alquilo unidos de manera covalente al anión de un ácido inorgánico *ternario*. A menos que se indique otra cosa, el término "éster" se refiere a ésteres orgánicos.

Los alcoholes reaccionan con los oxiácidos inorgánicos comunes para formar **ésteres inorgánicos**. Por ejemplo, el ácido nítrico reacciona con los alcoholes para dar nitratos al sustituir el nitrato, —ONO_2, por el hidroxilo, —OH.

$$CH_3CH_2OH + HNO_3 \longrightarrow CH_3CH_2-ONO_2 + H_2O$$

etanol ácido nítrico nitrato de etilo

En la reacción de sustitución del ácido nítrico con glicerol se produce el explosivo nitroglicerina. En 1866, Alfred Nobel (1833-1896) descubrió que este material tan sensible podía convertirse en un explosivo "seguro" por absorción en tierra de diatomeas o harina de madera, lo cual lo llevó a inventar la dinamita.

▶ El hermano de Nobel murió y su padre quedó inválido en una explosión de nitroglicerina en 1864. Nobel donó 9.2 millones de dólares a una fundación para que se otorgaran premios anuales en física, química, medicina, literatura y paz. Los premios se otorgaron por primera vez en 1901.

$$\begin{array}{c}H_2C-OH\\ |\\ HC-OH\\ |\\ H_2C-OH\end{array} + 3HNO_3 \xrightarrow{H_2SO_4} \begin{array}{c}H_2C-ONO_2\\ |\\ HC-ONO_2\\ |\\ H_2C-ONO_2\end{array} + 3H_2O$$

glicerol — trinitrato de glicerilo (nitroglicerina)

▶ Resulta curioso, pero algunas personas que padecen ciertas afecciones cardiacas ingieren nitroglicerina ("nitro"). La nitroglicerina libera cantidades pequeñas de óxido de nitrógeno, NO, que actúa como vasodilatador (dilata los vasos sanguíneos), lo cual hace disminuir la tensión arterial.

El H_2SO_4 concentrado reacciona en frío con los alcoholes para formar **hidrógeno sulfatos de alquilo**. La reacción con el alcohol láurico es una reacción de gran importancia industrial.

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-OH + HOSO_3H \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2-OSO_3H + H_2O$$

1-dodecanol (alcohol láurico) — ácido sulfúrico — hidrógeno sulfato de laurilo

En la reacción de neutralización de un hidrógeno sulfato de alquilo con NaOH se forma la sal sódica del hidrógeno sulfato de alquilo.

$$CH_3(CH_2)_{10}CH_2-OSO_3H + Na^+OH^- \longrightarrow CH_3(CH_2)_{10}CH_2-OSO_3^-Na^+ + H_2O$$

sulfato lauril sódico (un detergente)

Las sales de sodio de los hidrógeno sulfatos de alquilo que tienen alrededor de 12 átomos de carbono son detergentes excelentes. También son biodegradables. (Los jabones y detergentes se estudiaron en la sección 14.18.)

23.17 Reacciones de adición

En una **reacción de adición** hay un *incremento* del número de átomos o grupos unidos al carbono. La molécula se vuelve más saturada.

Las reacciones principales de alquenos y alquinos son reacciones de adición en lugar de reacciones de sustitución. Compare, por ejemplo, las reacciones del etano y el etileno con Cl_2.

etano: $CH_3-CH_3 + Cl_2 \longrightarrow CH_3-CH_2Cl + HCl$ (sustitución, lenta)

etileno: $H_2C{=}CH_2 + Cl_2 \longrightarrow \underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Cl}{\underset{|}{CH_2}}$ (adición, rápida)

Los dobles enlaces carbono—carbono son *sitios de reacción* y, por lo tanto, representan *grupos funcionales*. Casi todas las reacciones de adición de alquenos y alquinos tienen lugar con rapidez a temperatura ambiente. En contraste, en muchas de las reacciones de sustitución de los alcanos se necesitan catalizadores y temperaturas elevadas.

El bromo se adiciona con facilidad a los alquenos para dar dibromuros. Su reacción con etileno es

$$H_2C{=}CH_2 + Br_2 \longrightarrow \underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}-\underset{Br}{\underset{|}{CH_2}}$$

1,2-dibromoetano (dibromuro de etileno)

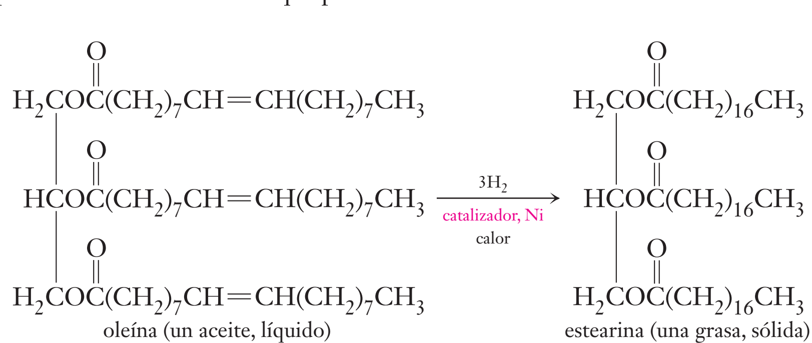
La adición de Br_2 a alquenos se usa como prueba cualitativa sencilla para identificar insaturación. El bromo, un líquido rojo oscuro, se disuelve en un solvente no polar. Cuando se agrega a un alqueno, la solución se decolora, ya que el Br_2 reacciona con el alqueno para formar un compuesto incoloro. Esto sirve para distinguir alcanos de alquenos.

La **hidrogenación** es una reacción de adición muy importante de los alquenos. A presión y temperatura elevada, y en presencia de un catalizador adecuado (Pt, Pd o Ni finamente divididos), el hidrógeno se adiciona a un doble enlace.

$$CH_2{=}CH_2 + H_2 \xrightarrow[\text{calor}]{\text{catalizador}} CH_3{-}CH_3$$

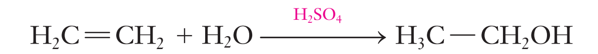
Figura 23.21 Un aceite vegetal líquido se convierte en una grasa sólida por hidrogenación de los dobles enlaces olefínicos del aceite.

Algunos hidrocarburos insaturados se convierten en hidrocarburos saturados durante la fabricación de gasolina de alto octanaje y combustibles de aviación. Los aceites vegetales insaturados también pueden convertirse en grasas sólidas para cocinar (manteca vegetal) por medio de hidrogenación de casi todos los dobles enlaces carbono-carbono presentes (figura 23.21). La mayor parte de los dobles enlaces que permanecen son del isómero *trans*.



La **reacción de hidratación** (adición de agua) es otra reacción de adición muy importante de los alquenos. Se emplea en la industria para preparar una amplia variedad de alcoholes a partir de subproductos del petróleo. El etanol, el alcohol industrial más importante, se obtiene en la industria por hidratación de etileno (que se obtiene del petróleo), usando H_2SO_4 como catalizador.

▶ Considere al H_2O como HOH.



Una de las reacciones de mayor importancia en el comercio es la reacción de adición de alquenos para formar *polímeros*; esta reacción se estudiará en la sección 23.19.

Los alquinos poseen dos enlaces pi, ambos fuente de electrones, y son más reactivos que los alquenos. La reacción más común de los alquinos es la de adición por medio del enlace triple. Las reacciones con hidrógeno y con bromo son típicas.

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{H_2} (H)(H)C{=}C(H)(H)$$

$$H{-}C{\equiv}C{-}H \xrightarrow{Br_2} (H)(Br)C{=}C(Br)(H)$$

trans-1,2-dibromoeteno

Otros enlaces insaturados también pueden experimentar reacciones de adición. Es probable que el ejemplo más importante sea el del grupo carbonilo, $-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$. Debido a la disponibilidad de los pares de electrones no compartidos del átomo de oxígeno, los productos pueden experimentar una amplia variedad de reacciones ulteriores. Por ejemplo, el HCN se adiciona al enlace $C{=}O$ de la acetona.

$$CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-CH_3 + HCN \xrightarrow{NaOH(ac)} CH_3-\underset{\underset{\large CN}{|}}{\overset{\overset{\large OH}{|}}{C}}-CH_3$$

Esta reacción es la primera etapa clave de la preparación del plástico transparente que se conoce con el nombre de plexiglás o lucita.

23.18 Reacciones de eliminación

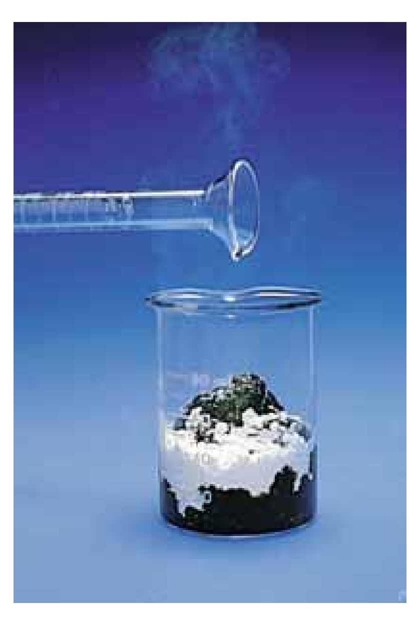
En una **reacción de eliminación** tiene lugar una *disminución* del número de átomos o grupos unidos a un átomo de carbono. El grado de insaturación aumenta.

Los cloro-, bromo- y yodoalcanos pueden experimentar una reacción de eliminación, la **deshidrohalogenación**. En ella ocurre la eliminación del halógeno, X, de un átomo de C y de un hidrógeno de un átomo de C adyacente. Se forma un doble enlace entre los dos átomos de carbono, con lo que la molécula se vuelve *más insaturada*. La reacción neta es la conversión de un haluro de alquilo (o haloalcano) en alqueno. Las reacciones de deshidrohalogenación requieren de una base fuerte como el hidróxido de sodio, NaOH.

$$H-\underset{\underset{\large H}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-\underset{\underset{\large Br}{|}}{\overset{\overset{\large H}{|}}{C}}-H + NaOH \longrightarrow \begin{matrix} H & & H \\ & C{=}C & \\ H & & H \end{matrix} + H_2O + NaBr$$

bromoetano — eteno (etileno)

Una reacción relacionada es la de **deshidratación**, en la cual un alcohol se convierte en alqueno y agua por eliminación de H— y —OH de los átomos de carbono adyacentes. La deshidratación de un alcohol para formar un alqueno puede considerarse inversa a la hidratación



El ácido sulfúrico concentrado es un agente deshidratante inmejorable. Aquí, el H_2SO_4 elimina agua de la sacarosa, un azúcar de fórmula $C_{12}H_{22}O_{11}$. En la deshidratación de la sacarosa se producen grandes cantidades de carbón y calor.

de un alqueno para formar un alcohol (sección 23.17). Las reacciones de deshidratación se catalizan con ácidos.

Estas reacciones sencillas de eliminación son relativamente raras. Sin embargo, las reacciones de eliminación tienen lugar como etapas individuales de secuencias de reacciones más complejas. En los cursos de química orgánica se verán muchas más reacciones de eliminación.

23.19 Reacciones de polimerización

► El fragmento de palabra *-mer* significa "parte". Recuerde que los *isómeros* son compuestos que constan de las mismas (*iso*) partes (*meros*). Un monómero es la "parte más simple"; un gran número de monómeros se combina para formar un *polímero*, "muchas partes".

Un **polímero** es una molécula grande que es una cadena de alto peso molecular formada de pequeñas moléculas. Estas moléculas enlazadas que forman los polímeros se llaman **monómeros.** Los polímeros comunes consisten en cientos o miles de unidades de monómeros y tienen pesos moleculares de miles o millones.

La **polimerización** es la combinación de muchas moléculas pequeñas (monómeros) para formar moléculas grandes (polímeros).

Los polímeros se clasifican en dos tipos: naturales y sintéticos. Las moléculas de importancia biológica como las proteínas, los ácidos nucleicos y los polisacáridos (los almidones y la celulosa de la madera y algodón) son polímeros naturales. El caucho natural y las fibras naturales como la seda y la lana también son polímeros naturales. Los plásticos como el polietileno, el teflón y la lucita (plexiglás), y las fibras sintéticas como el nailon, el orlón y el dacrón son ejemplos muy conocidos de polímeros sintéticos. En esta sección se describirán algunos procesos mediante los cuales se forman polímeros a partir de compuestos orgánicos.

Polimerización por adición

La polimerización es una importante reacción de adición (sección 23.17) de los alquenos. Los polímeros que se forman mediante este tipo de reacción reciben el nombre de **polímeros de adición**. La formación de polietileno es un ejemplo importante. En presencia de los catalizadores apropiados (una mezcla de trialquilos de aluminio, R_3Al, y tetracloruro de titanio, $TiCl_4$), el etileno se polimeriza formando cadenas que tienen 800 o más átomos de carbono.

► Teflón es marca registrada de DuPont, una compañía que ha desarrollado y fabricado muchos polímeros fluorados.

$$\underset{\text{etileno}}{nCH_2{=}CH_2} \xrightarrow{\text{catalizador}} \underset{\text{polietileno}}{-\!\!(CH_2-CH_2)\!\!-_n}$$

El polímero puede representarse como $CH_3(CH_2{-}CH_2)_nCH_3$, donde n es aproximadamente de 400. El polietileno es un plástico duro y flexible que se emplea bastante como aislante eléctrico y en la fabricación de objetos como parrillas de refrigerador, tazas de plástico y recipientes compresibles. El polipropileno se obtiene por polimerización de propileno, $CH_3{-}CH{=}CH_2$, casi de la misma manera que el polietileno. El teflón se fabrica por polimerización de tetrafluoroetileno en una reacción parecida.

$$\underset{\text{tetrafluoroetileno}}{nCF_2{=}CF_2} \xrightarrow[\text{calor}]{\text{catalizador}} \underset{\text{teflón}}{-\!\!(CF_2-CF_2)\!\!-_n}$$

© Charles D. Winters

Muchos utensilios de cocina con superficie no adherible están recubiertos con un polímero como el teflón.

La masa molecular del teflón es aproximadamente de 2×10^6. Se polimerizan alrededor de 20 000 moléculas de $CF_2{=}CF_2$ para formar una sola molécula gigante. El teflón es un polímero muy útil, pues no reacciona con los ácidos y bases concentrados ni con la mayor parte de los agentes oxidantes, ni se disuelve casi en ningún solvente orgánico.

El caucho natural se obtiene de la savia del árbol de caucho, un líquido pegajoso llamado látex. El caucho es un hidrocarburo polímero que se forma en la savia por combinación de alrededor de 2000 moléculas de 2-metil-1,3-butadieno, conocido como isopreno. La masa molecular del caucho es del orden de 136 000.

$$2n\,CH_2{=}\underset{\text{isopreno}}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}CH{=}CH_2 \longrightarrow {-}\!\!\underbrace{(CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}CH_2)_n}_{\text{caucho natural}}\!\!{-}$$

Cuando el caucho natural se calienta, fluye y se vuelve pegajoso. Para eliminar este problema, se aplica la **vulcanización**, un proceso en el que se agrega azufre al caucho y la mezcla se calienta aproximadamente a 140 °C. Los átomos de azufre se combinan con algunos dobles enlaces de las moléculas del polímero lineal formando puentes que unen una molécula de caucho con otra. Este entrecruzamiento de los átomos de azufre hace que el polímero lineal se convierta en un polímero tridimensional. Durante el proceso de mezclado se agregan agentes de relleno y reforzadores para incrementar la durabilidad del caucho y darle color. El carbón negro es el agente de refuerzo más común. Los materiales de relleno más comunes son el óxido de zinc, el sulfato de bario, el dióxido de titanio y el sulfuro de antimonio(V).

Algunos cauchos sintéticos son muy superiores al caucho natural en varios aspectos. El neopreno es un elastómero (polímero elástico) sintético con propiedades muy semejantes a las del caucho natural. La unidad básica estructural es el 2-cloro-1,3-butadieno, llamado cloropreno, el cual difiere del isopreno por tener un átomo de cloro en lugar de un grupo metilo en el carbono 2 de la cadena de 1,3-butadieno.

$$n\,\underbrace{CH_2{=}CH{-}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{=}CH_2}_{\text{cloropreno}} \xrightarrow{\text{polimerización}} {-}\!\!\underbrace{(CH_2{-}CH{=}\overset{Cl}{\overset{|}{C}}{-}CH_2)_n}_{\text{neopreno (un caucho sintético)}}\!\!{-}$$

► Muchos otros polímeros son suficientemente elásticos y reciben el nombre genérico de "caucho".

La gasolina y el aceite afectan menos al neopreno, el cual es más elástico que el caucho natural, resiste bien la abrasión y los hidrocarburos no lo hinchan ni lo disuelven. Se emplea extensamente en la fabricación de mangueras para aceite y gasolina, en aislamientos eléctricos y partes de automóviles y refrigeradores.

Cuando se mezclan dos monómeros diferentes y luego se polimerizan, se forman **copolímeros**. Dependiendo de la proporción de los dos monómeros y de las condiciones de reacción, la secuencia de las unidades puede variar de muy regular (p. ej., de manera alternada) a completamente aleatoria. De este modo, se obtienen polímeros con una amplia variedad de propiedades. En Estados Unidos, el caucho que se fabrica en mayor cantidad es de butadieno estireno (CBE, por su sigla en inglés), un polímero de estireno y butadieno en una proporción molar de 1:3.

$$3\,H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2 + H_2C{=}CH{-}C_6H_5 \xrightarrow{\text{polimerización}} {-}(CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2{-}CH_2{-}\underset{C_6H_5}{\overset{H}{C}}{-}CH_2{-}CH{=}CH{-}CH_2)_n{-}$$

El doble enlace del CBE puede entrecruzarse por vulcanización como se describió con el caucho natural. El CBE se emplea principalmente para fabricar neumáticos, mientras que otros copolímeros se usan para fabricar defensas, carrocerías y partes de chasis para autos, aislamiento de alambres, artículos deportivos, selladores y compuestos para calafateo.

En la tabla 23.14 aparecen algunos polímeros de adición y sus usos.

Tabla 23.14 Algunos polímeros de adición importantes

Nombre del polímero (algunos son marcas registradas)	Algunos usos	Producción del polímero, ton/año en Estados Unidos	Nombre del monómero	Fórmula del monómero
polietileno (Polythene)	aislamiento eléctrico; juguetes y objetos moldeados; bolsas; recipientes comprimibles	17 millones	etileno	$H_2C{=}CH_2$
polipropileno (Herculon, Vectra)	recipientes; láminas; equipo de laboratorio; juguetes, película para empaque; filamentos para soga, tapicería y alfombras; partes de artefactos y automoldeables	8.3 millones	propileno	$H_2C{=}CH(CH_3)$
cloruro de polivinilo (PVC)	tubos, tablas de forro, canalones, loseta para pisos	7.1 millones	cloruro de vinilo	$H_2C{=}CHCl$
poliacrilonitrilo (Orlon, Acrilan)	fibras acrílicas para alfombras, ropa, artículos de punto	95 000	acrilonitrilo	$H_2C{=}CH(CN)$
poliestireno (Styrene, Styrofoam, Styron)	juguetes moldeados, vajillas, equipo de cocina; material alveolar aislante; por ejemplo, empaques de espuma rígida	3.0 millones	estireno	$H_2C{=}CH(C_6H_5)$
poli (metacrilato de metilo) (Plexiglas, Lucite)	objetos transparentes de alta calidad; pinturas a base de agua, lentes de contacto	507 000	metacrilato de metilo	$H_2C{=}C(CH_3){-}C({=}O){-}OCH_3$
polibutadieno	banda de rodamiento, mangueras y cinturones de automóviles; recubrimiento de latas metálicas	610 000	1,3-butadieno	$H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$
copolímero de etileno-propileno	partes de artefactos; defensas, mangueras, carrocería y partes del chasis para autos; recubrimiento de textiles	324 000	etileno, propileno	las fórmulas se dieron previamente
copolímero CBE	neumáticos	1.4 millones	estireno, 1,3-butadieno	las fórmulas se dieron previamente

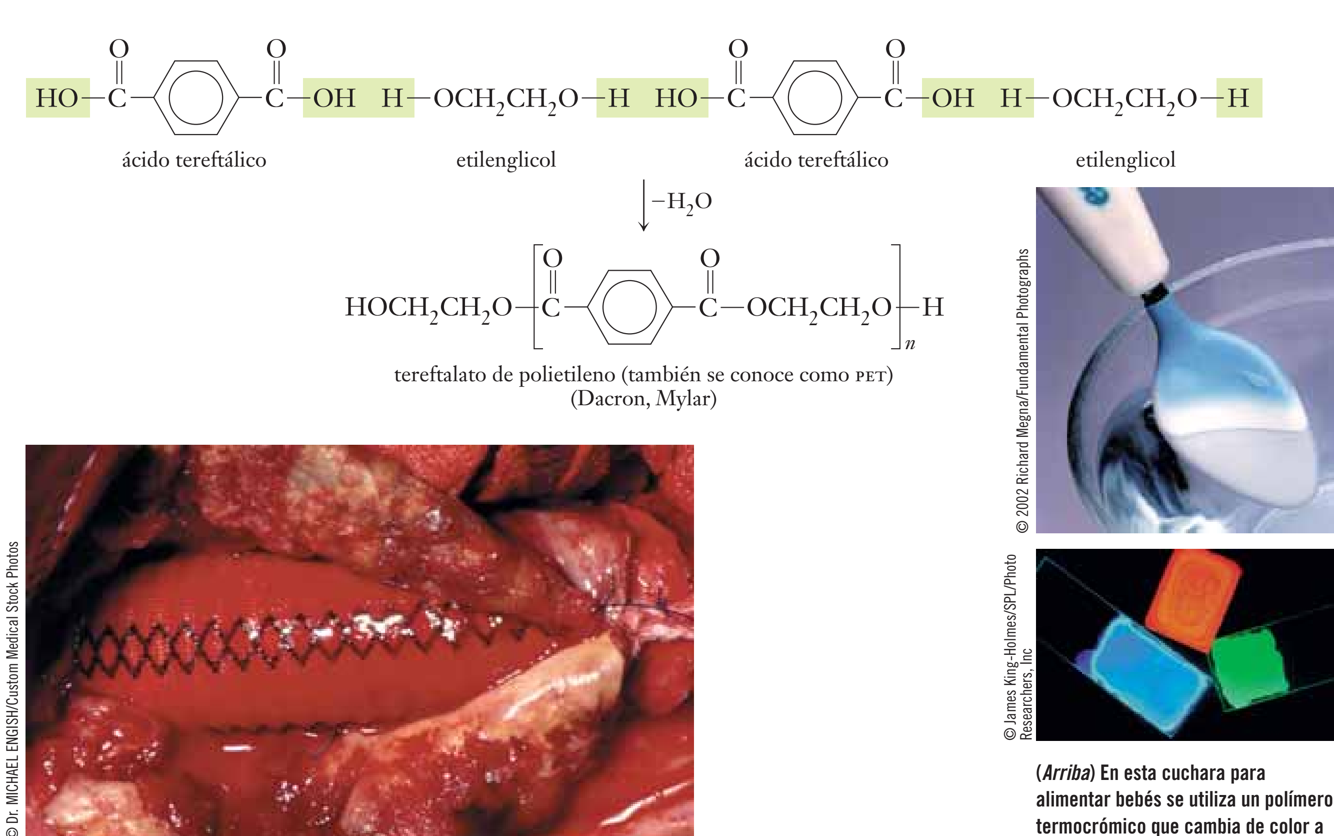
Polimerización por condensación

Algunas reacciones de polimerización se basan en **reacciones de condensación**, en las cuales se combinan dos moléculas y se rompe o se elimina una molécula pequeña. Para que se forme este polímero, cada monómero debe tener dos grupos funcionales, uno en cada extremo. El polímero que se forma de esta manera recibe el nombre de **polímero de condensación**. Existen muchos polímeros de condensación muy útiles, basados en una amplia variedad de moléculas bifuncionales.

▶ Los alcoholes dihídricos tienen dos grupos —OH por molécula y suelen recibir el nombre de glicoles.

Los **poliésteres** (arreglo de "*ésteres poli*méricos") son polímeros de condensación que se forman cuando los *alcoholes dihídricos* reaccionan con *ácidos dicarboxílicos*. En cada extremo de cada molécula de monómero se genera un enlace éster para formar grandes moléculas.

Un poliéster muy útil se obtiene a partir de ácido tereftálico y etilenglicol. En Estados Unidos se fabrican más de 2 millones de toneladas por año de este polímero. El dacrón, la fibra que se obtiene a partir de este poliéster, constituye alrededor del 50% de todas las fibras sintéticas que se fabrican; este polímero absorbe muy poca humedad y sus propiedades son casi iguales si se encuentra seco o mojado.



Remiendo hecho con polímero de dacrón para cerrar el defecto de un corazón humano.

(*Arriba*) En esta cuchara para alimentar bebés se utiliza un polímero termocrómico que cambia de color a una temperatura dada. La temperatura a la que tiene lugar el cambio de color puede adaptarse por modificación química del polímero. (*Abajo*) Los plásticos emisores de luz, como el polifenileno vinileno (PVF), son polímeros que emiten luz cuando se les aplica un voltaje. Estos nuevos plásticos pueden prepararse para emitir luz de cualquier color y pueden tener muchas aplicaciones, entre ellas los dispositivos emisores de luz (LED) y los televisores de pantalla delgada.

Por otra parte, posee propiedades excepcionales de recuperación elástica y por eso se usa para fabricar prendas de vestir de "planchado permanente". Con este poliéster también pueden fabricarse películas de gran resistencia (p. ej., Mylar) que pueden enrollarse en hojas de 1/30 del espesor de un cabello humano. Estas películas pueden recubrirse por medios magnéticos para fabricar cintas de audio y video.

Los polímeros de las amidas, las **poliamidas**, constituyen un tipo de polímeros de condensación de especial importancia. El *nailon* es la poliamida que mejor se conoce, el cual se prepara por calentamiento de hexametilendiamina con ácido adípico anhidro, un ácido dicarboxílico. A esta sustancia se le llama nailon 66 debido a que la diamina y el ácido dicarboxílico de donde provienen tienen seis átomos de carbono cada uno.

$$\underset{\text{ácido adípico}}{HO-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH} + \underset{\text{hexametilendiamina}}{H_2N-(CH_2)_6-NH_2} \xrightarrow[-H_2O]{\text{calor}} \underset{\substack{\text{nailon 66}\\ \text{(una poliamida)}}}{-NH\left(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_4-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-NH-(CH_2)_6-NH\right)_n\overset{O}{\overset{\|}{C}}-}$$

El nailon fundido se convierte en hilos (figura 23.22). Después de dejarlo enfriar a temperatura ambiente, puede estirarse hasta casi cuatro veces su longitud original. El proceso de "estiramiento en frío" hace que las moléculas de polímero se orienten en tal forma que su eje longitudinal sea paralelo al eje de la fibra. A intervalos regulares existen puentes de hidrógeno N — H — O que permiten el *entrecruzamiento* de cadenas adyacentes para dar resistencia a la fibra.

El petróleo es la fuente principal tanto de ácido adípico como de hexametilendiamina, lo que no quiere decir que estos compuestos estén presentes en el petróleo, sino que se obtienen a partir de él.

► El nailon tiene una masa molecular que varía aproximadamente de 10 000 a casi 25 000. Se funde a alrededor de 260-270 °C.

El nailon se forma en la interfaz donde la hexametilendiamina (de la capa acuosa inferior) reacciona con cloruro de adipilo (un derivado del ácido adípico, que se encuentra en la capa superior de hexano). El nailon puede extraerse y enrollarse en una varilla de vidrio. En la industria se usa ácido adípico en lugar de cloruro de adipilo.

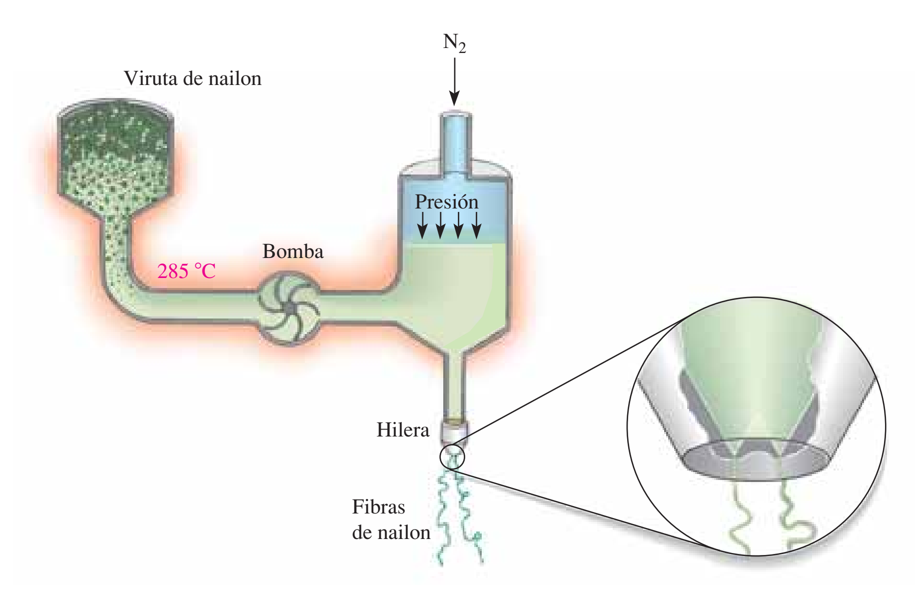


Figura 23.22 Fibras de polímeros sintéticos que se obtienen por extrusión del material fundido a través de orificios diminutos, llamados *hileras*. Después de dejarlas enfriar, las fibras de nailon se estiran hasta casi cuatro veces su longitud original para orientar a las moléculas del polímero.

Lo mismo puede decirse de muchos otros productos químicos industriales. El precio del petróleo es un factor importante en la economía, pues muchos productos se derivan de este recurso tan importante.

Ciertos tipos de polímeros de condensación naturales desempeñan una función crucial en los sistemas vivos. Las **proteínas** (sección 24.9) son cadenas de polímeros de L-*aminoácidos* unidos por enlaces peptídicos. Un **enlace peptídico** se forma por eliminación de una molécula de agua entre el grupo amino de un aminoácido y el grupo carboxilo de otro.

$$\mathrm{H{-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}OH + H{-}N(H){-}C(H)(R'){-}C(=O){-}OH \longrightarrow H{-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R'){-}C(=O){-}OH + H_2O}$$

enlace peptídico

Cuando este proceso se lleva a cabo de manera repetida, se forma una molécula grande llamada **polipéptido**.

$$\mathrm{H{-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){\cdots}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){\cdots}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}OH}$$

enlaces peptídicos

Las proteínas se estudiarán con más detalle en la sección 24.9.

TÉRMINOS CLAVE

Aceite Triéster líquido del glicerol y ácidos grasos insaturados.

Ácido carboxílico Compuesto que tiene el grupo carboxilo
$$-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H$$

Ácido graso Ácido alifático de cadena larga; muchos pueden obtenerse a partir de grasas de animales.

Alcanos Véase *Hidrocarburos saturados*.

Alcohol Derivado de un hidrocarburo en el cual se sustituye un H, unido a un átomo de carbono que no forme parte de un anillo aromático, por un grupo —OH.

Alcohol primario Alcohol en el cual un solo grupo R está unido al carbono al que está enlazado el grupo —OH.

Alcohol secundario Alcohol en el cual dos grupos R están unidos al carbono que lleva al grupo —OH.

Alcohol terciario Alcohol en el cual tres grupos R están unidos al carbono que lleva al grupo —OH.

Aldehído Compuesto en el que un grupo alquilo o arilo y un átomo de hidrógeno están unidos a un grupo carbonilo; la fórmula general es $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$; R puede ser H.

Alquenos Hidrocarburos insaturados que tienen un doble enlace carbono-carbono.

Alquilbenceno Compuesto con un grupo alquilo unido a un anillo bencénico.

Alquinos Hidrocarburos insaturados que tienen un enlace triple carbono-carbono.

Amida Compuesto que tiene un grupo $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N\langle$.

Amina Derivado del amoniaco en el cual uno o más de sus átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos alquilo o arilo.

Amina heterocíclica Amina en la que el nitrógeno es parte del anillo.

Amina primaria Amina en la cual un grupo orgánico sustituye a un átomo de H del amoniaco.

Amina secundaria Amina en la cual dos grupos orgánicos sustituyen a dos átomos de hidrógeno del amoniaco.

Amina terciaria Amina en la cual los átomos de hidrógeno del amoniaco se sustituyen por grupos orgánicos.

α-Aminoácido Compuesto que tiene tanto un grupo amino como un grupo ácido carboxílico unidos a un átomo de carbono (el carbono α) que puede tener una variedad de grupos orgánicos unidos. Existen 22 aminoácidos comunes que son las unidades básicas de las proteínas y otras moléculas biológicas.

Cetona Compuesto en el cual un grupo carbonilo está unido a dos grupos alquilo o arilo o a un grupo alquilo y a un grupo arilo.

Cicloalcanos Hidrocarburos saturados cíclicos.

Copolímero Polímero que se forma a partir de dos compuestos distintos (monómeros).

Deshidratación Reacción de eliminación en la cual se eliminan H— y —OH de átomos de carbono adyacentes para dar agua y un compuesto más insaturado.

Deshidrohalogenación Reacción de eliminación en la cual se elimina un haluro de hidrógeno, HX (X = Cl, Br, I), de un haloalcano. Se forma un doble enlace C=C.

Dobles enlaces conjugados Dobles enlaces separados entre sí por un enlace sencillo como en C=C—C=C.

Enlace peptídico Enlace que se forma por eliminación de una molécula de agua entre el grupo amino de un aminoácido y el grupo ácido carboxílico de otro.

Enlace pi (π) Enlace químico que se forma por superposición lateral de orbitales atómicos.

Enlace sigma (σ) Enlace químico que se forma por superposición frontal de orbitales atómicos.

Éster Compuesto de fórmula general $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R'$, donde R y R′ pueden ser iguales o distintos y pueden ser alifáticos o aromáticos. R puede ser H. R′ no puede ser H.

Éter Compuesto en el que un átomo de oxígeno está unido a dos grupos alquilo o arilo, o uno alquilo y uno arilo.

Fenol Derivado de un hidrocarburo que tiene un grupo —OH unido a un anillo aromático.

Glicérido Triéster del glicerol.

Grasa Triéster sólido del glicerol y (en su mayor parte) ácidos grasos saturados.

Grupo acilo Grupo de átomos que queda luego de eliminar el grupo —OH de un ácido carboxílico.

Grupo alquilo Grupo de átomos que se deriva de un alcano por eliminación de un átomo de hidrógeno.

Grupo amino Grupo $-NR_2$, donde R puede ser H, un grupo alquilo o un grupo arilo.

Grupo arilo Grupo de átomos que queda luego de eliminar un átomo de hidrógeno de un sistema aromático.

Grupo carbonilo El grupo $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-$.

Grupo funcional Grupo de átomos que representa un sitio de reacción potencial.

Haluro ácido Véase *Haluro de acilo.*

Haluro de acilo Compuesto que se obtiene a partir de un ácido carboxílico por sustitución del grupo —OH por un halógeno (X), de ordinario —Cl; su fórmula general es $R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-X$, también recibe el nombre de *haluro de ácido*.

Heteroátomo Átomo diferente de C o H de una molécula orgánica; los heteroátomos más comunes son O, N, S, P y los halógenos.

Hidrocarburo Compuesto que sólo tiene carbono e hidrógeno.

Hidrocarburos alifáticos Hidrocarburos que no tienen anillos aromáticos.

Hidrocarburos aromáticos El benceno y los compuestos semejantes con anillos condensados; poseen anillos de electrones deslocalizados.

Hidrocarburos insaturados Hidrocarburos que tienen enlaces carbono-carbono dobles o triples.

Hidrocarburos saturados Hidrocarburos que sólo tienen enlaces sencillos; también reciben el nombre de *alcanos* o *parafinas*.

Hidrogenación Reacción en la que el hidrógeno se adiciona a un enlace doble o triple.

Isómeros Compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular.

Isómeros de constitución Compuestos que tienen igual número y tipo de átomos pero que difieren en el orden en que los átomos están unidos; también reciben el nombre de *isómeros estructurales*.

Isómeros estructurales Véase *Isómeros de constitución*.

Isómeros geométricos Compuestos con distribución diferente de grupos en lados opuestos de un enlace con rotación limitada, como un doble enlace; por ejemplo, los isómeros *cis-trans* de ciertos alquenos.

Monómeros Moléculas pequeñas que se unen para formar polímeros.

Poliamida Polímero de una amida.

Polieno Compuesto que posee más de un doble enlace por molécula.

Poliéster Polímero de un éster.

Polimerización Combinación de muchas moléculas pequeñas (monómeros) para formar moléculas grandes (polímeros).

Polímero de adición Polímero que se forma mediante una reacción de adición.

Polímero de condensación Polímero que se forma mediante una reacción de condensación.

Polímeros Moléculas grandes que se forman por combinación de muchas moléculas pequeñas (monómeros).

Poliol Alcohol que tiene más de un grupo —OH; un poliol con dos grupos —OH recibe el nombre de glicol.

Polipéptido Polímero que se compone de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos.

Proteína Cadena de polímero de procedencia natural formada por L -aminoácidos unidos mediante enlaces peptídicos.

Química orgánica El estudio de los compuestos que contienen carbono, que poseen enlaces C—C o C—H y en ocasiones unos cuantos elementos como oxígeno, nitrógeno, azufre, fósforo y los halógenos.

Reacción de adición Reacción en la que dos átomos o grupos de átomos se adicionan a una molécula, uno a cada carbono de un enlace doble o triple. El número de grupos unidos al carbono *aumenta* y la molécula se vuelve más saturada.

Reacción de condensación Reacción en la cual dos moléculas se juntan por eliminación de una molécula pequeña, como agua o cloruro de hidrógeno.

Reacción de eliminación Reacción en la que *disminuye* el número de grupos unidos a carbono. El grado de insaturación de la molécula aumenta.

Reacción de halogenación Reacción de sustitución en la que un átomo de hidrógeno se sustituye por un átomo de halógeno.

Reacción de hidratación Reacción en la que los elementos del agua, H y OH, se unen a un enlace doble o triple.

Reacción de sustitución Reacción en la que un átomo o grupo de átomos unidos a un átomo de carbono se sustituye por otro átomo o grupo de átomos; no hay cambio en el grado de saturación del carbono que reacciona.

Serie homóloga Serie de compuestos en los cuales cada miembro difiere del siguiente por un número y tipo específicos de átomos.

Vulcanización Proceso en el cual se agrega azufre al caucho y se calienta a 140 °C para formar enlaces entrecruzados entre las cadenas lineales de polímero del caucho y dar lugar a un polímero tridimensional.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Ideas básicas

1. *a*) Dé una definición breve de química orgánica. *b*) ¿Podría la vida, tal como se conoce, existir sin los compuestos orgánicos? *c*) En 1809 Berzelius propuso la teoría de la "fuerza vital" según la cual únicamente los seres vivos podían formar compuestos orgánicos y era imposible sintetizarlos en el laboratorio. Discuta por qué esta teoría es cierta o falsa.

© Charles D. Winters

Algunos productos orgánicos

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

2. ¿Cómo es posible que existan tantos hidrocarburos diferentes si cada uno se conforma de los mismos dos elementos?

3. *a*) ¿Por qué el punto de fusión y de ebullición de muchos compuestos orgánicos es bajo? *b*) Algunos compuestos orgánicos como el azúcar de mesa no tienen punto de ebullición. Sugiera una razón del porqué.

4. *a*) ¿Cuáles son las fuentes principales de compuestos orgánicos? *b*) Algunos químicos argumentan que la fuente principal de todos los compuestos orgánicos de procedencia natural es el dióxido de carbono. ¿Puede ser esto posible? *Sugerencia*: considere el origen de la hulla, del gas natural y del petróleo.

5. Elabore una lista de 10 usos "cotidianos" de los compuestos orgánicos. Busque ejemplos por lo menos de cinco tipos de compuestos.

Hidrocarburos alifáticos

6. Clasifique cada uno de los siguientes hidrocarburos como alcanos, alquenos o alquinos:

   a) $C_{12}H_{24}$, *b*)C_7H_{12}, *c*)$C_{13}H_{28}$

© Charles D. Winters

Productos que contienen hidrocarburos

7. *a*) ¿Qué son los hidrocarburos? *b*) ¿Qué son los cicloalcanos? *c*) Escriba la fórmula general de los alcanos acíclicos.

8. Describa los enlaces y la geometría de las moléculas de los alcanos siguientes: *a*) metano, *b*) etano, *c*) propano, *d*) butano. ¿En que se asemejan las fórmulas de estos compuestos? ¿En qué difieren?

9. *a*) ¿Qué son los hidrocarburos de cadena lineal? *b*) ¿Qué son los hidrocarburos de cadena ramificada? *c*) Cite tres ejemplos de cada uno.

10. *a*) ¿Qué es una serie homóloga? *b*) Dé ejemplos específicos de compuestos que sean miembros de una serie homóloga. *c*) ¿Qué es un grupo metileno? *d*) ¿En qué difiere cada miembro de una serie homóloga del compuesto que le antecede y del que le sigue en la serie? *e*) Mencione tres series homólogas de hidrocarburos alifáticos.

11. *a*) ¿Qué son los grupos alquilo? *b*) Dibuje la estructura y dé el nombre de los primeros cinco grupos alquílicos de cadena lineal. *c*) ¿Cómo se origina el nombre de los grupos alquilo?

12. ¿Puede una sustancia de fórmula molecular C_3H_8 ser un cicloalcano? ¿Puede el C_3H_8 ser un alcano ramificado que tenga un grupo metilo como sustituyente unido a la cadena más larga?

13. Dé nombre al compuesto siguiente mediante el sistema IUPAC: $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$. Dibuje un isómero de constitución diferente de este compuesto y dé su nombre IUPAC correcto.

14. Dé el nombre IUPAC de los compuestos siguientes:

   a) $CH_3CH_2C(CH_3)_2CH_2CH_3$
   b) $CH_3CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2CH_3$
   c) $CH_3CH(CH_2CH_2CH_3)CH_2CH_3$
   d) $CH_3CH_2CH_2CH(CH_3)_2$
   e) $CH_3CH(CH_3)CH(CH_3)CH_2CH_3$

15. Escriba la fórmula estructural de los isómeros de los hidrocarburos saturados de fórmula molecular C_6H_{14}. ¿Cuál tendría el punto de ebullición más alto?

16. Escriba la fórmula estructural de los isómeros de constitución del C_6H_{12} que tengan un anillo de ciclopropano. Dé el nombre IUPAC de cada isómero.

17. ¿Cuál es el nombre del alcano de cadena lineal (no ramificado) con la fórmula C_7H_{16}.

18. Escriba el nombre IUPAC de los siguientes compuestos:

   a) (ciclopropano)—CH_3 *b*) (ciclopropano) CH_3, CH_3 *c*) (ciclopropano) CH_3, CH_3, CH_3

19. Dibuje la estructura de cada uno de los siguientes compuestos: *a*) 2,3-dimetilhexano, *b*) 2,3-dimetiloctano *c*) 3-etilheptano, *d*) 3-etil-2metilhexano.

20. *a*) ¿En qué difiere la fórmula general de los alcanos de la fórmula general de los alquenos? *b*) ¿Por qué la fórmula general de los alquenos y la de los cicloalcanos del mismo número de átomos de carbono son idénticas?

21. *a*) ¿Qué son los cicloalquenos? *b*) ¿Cuál es su fórmula general? *c*) Dé tres ejemplos y escriba la fórmula estructural y el nombre de cada uno.

22. Describa el enlace de cada átomo de carbono en el *a*) eteno, *b*) metilpropeno, *c*) 2-buteno y *d*) 3-metil-1-buteno.

23. *a*) ¿Qué son los isómeros *geométricos*? *b*) ¿Por qué su rotación en torno del doble enlace no es posible a temperatura ambiente? *c*) ¿Cuál es el significado de *cis* y *trans*? *d*) Dibuje la estructura de los isómeros *cis* y *trans* del 3-metil-3-hexeno. ¿Cómo se comparan los puntos de fusión y de ebullición de estos isómeros?

24. ¿Cuál de los siguientes compuestos es un alcano? ¿Cuál podría ser un cicloalcano?

   a) C_2H_4, *b*) C_5H_{10}, *c*) $C_{14}H_{30}$, *d*) C_7H_8

25. *a*) ¿Qué son los alquinos? *b*) ¿Qué otro nombre se usa para describirlos? *c*) ¿Cuál es la fórmula general de los alquinos? *d*) ¿En qué se puede comparar la fórmula general de los alquinos con la fórmula general de los cicloalquenos? ¿Por qué?

26. ¿Qué relación debe existir entre los cuatro átomos o grupos de átomos que están unidos a los átomos de carbono del doble enlace para que el compuesto exista como un par de isómeros *cis-trans*?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

27. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) 3-metil-1-butino, *b*) propino, *c*) 2-etil-3-metil-1-penteno, *d*) 4-metil-2-pentino.

28. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) 2-butino, *b*) 1,3-pentadieno *c*) 3,3-dimetilciclobuteno *d*) 3,4-dietil-1-hexino.

29. Dé el nombre IUPAC de los siguientes compuestos.

a)
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CCH_2CH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

b) $CH_2{=}C(CH_3)_2$

c)
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3CHCHCH_2CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

d) (ciclohexadieno)

30. Repita el ejercicio 29 para

a) (ciclopenteno con CH_3)

b)
$$\begin{array}{l} CH_3CHCH_2CH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array}$$

c) $CH_3C{\equiv}CCH_3$

d)
$$\begin{array}{l} CH_3C{=}CHCH_3 \\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_3 \end{array}$$

e)
$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CHCH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2CH_3 \end{array}$$

f)
$$\begin{array}{l} CH_3CH_2CHCH_2CH_3 \\ \qquad\quad | \\ \qquad CH_2CH_2CH_3 \end{array}$$

31. Cada familia de hidrocarburos tiene miembros cíclicos. *a*) ¿Qué es un hidrocarburo cíclico? *b*) Escriba la fórmula estructural de un ejemplo de lo siguiente: *i*) cicloalqueno; *ii*) cicloalcano y *iii*) cicloalquino.

Hidrocarburos aromáticos

32. *a*) ¿Qué hace distinto a un compuesto aromático de los demás compuestos cíclicos? *b*) ¿Cuál es la fuente principal de los hidrocarburos aromáticos?

© Charles D. Winters

Algunas mezclas de compuestos aromáticos

33. *a*) La estructura del benceno a veces se representa como un hexágono que encierra a un círculo. ¿Qué significa el círculo? *b*) Escriba la fórmula estructural de los tres hidrocarburos aromáticos más comunes.

34. *a*) ¿Qué es un grupo fenilo? *b*) ¿Cuántos monofenilnaftalenos isómeros son posibles?

35. Sólo existen tres trimetilbencenos isómeros. Escriba su fórmula estructural y dé sus nombres.

36. *a*) ¿Cuántos dibromobencenos isómeros son posibles? *b*) ¿Qué nomenclatura se usa para designar a estos isómeros?

37. Escriba la fórmula estructural de los compuestos siguientes: *a*) *o*-clorofluorobenceno, *b*) etilbenceno, *c*) 1,3,5-tribromobenceno, *d*) 1,3-difenilbutano, *e*) *p*-clorotolueno.

38. Escriba el nombre IUPAC de los siguientes compuestos:

a) (anillo de benceno con CH_3 y CH_2CH_3)

b) (anillo de benceno con CH_3, H_3C y CH_3)

c) (anillo de benceno con CH_3, CH_2CH_3, H_3C y CH_2CH_3)

d) (anillo de benceno con CH_3, H_3C, CH_3, CH_3 y CH_3)

Haluros de alquilo y arilo

39. *a*) Escriba la representación general de la fórmula de un bromuro de alquilo. *b*) ¿En qué difiere esta representación general de la fórmula de un bromuro de arilo?

40. Escriba el nombre IUPAC de los siguientes haluros:

a) (anillo de benceno)$-CH_2CH_2Cl$

b)
$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH_3{-}CH{-}CH_2Cl \end{array}$$

c) CH_2ClCH_2Cl

d)
$$\begin{array}{c} Cl \quad H \\ | \quad\; | \\ Cl{-}C{=}C{-}Cl \end{array}$$

41. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) 1,2-dicloropentano, *b*) 4-bromo-1-buteno, *c*) 1,2-dicloro-2-fluoropropano, *d*) *p*-diclorobenceno.

42. Dé nombre a los siguientes compuestos:

a) (anillo de benceno con Cl, Cl y Cl)

b) (anillo de benceno con CH_3 y Cl)

c) (anillo de benceno con Br, I, I y Br)

d) (anillo de benceno con Br, Cl, Cl, Br y Cl)

43. En la década de 1970, el compuesto 1,2-dibromo-3-cloropropano (DBCP) se utilizó como plaguicida. Recientemente, los agricultores declararon que estar expuestos al DBCP les provocó esterilidad. Escriba la fórmula estructural de este compuesto.

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Alcoholes y fenoles

44. *a*) ¿Qué son los alcoholes y los fenoles? *b*) ¿En qué difieren? *b*) ¿Por qué los alcoholes y fenoles pueden considerarse como derivados tanto de los hidrocarburos como del agua?

45. *a*) Mencione la diferencia entre alcoholes primarios, secundarios y terciarios. *b*) Escriba el nombre y la fórmula de tres alcoholes de cada tipo.

46. Escriba la fórmula estructural y dé el nombre IUPAC de los ocho alcoholes (saturados) que tienen cinco átomos de carbono y un grupo —OH por molécula. ¿Cuáles pueden clasificarse como alcoholes primarios, cuáles como secundarios y cuáles como terciarios?

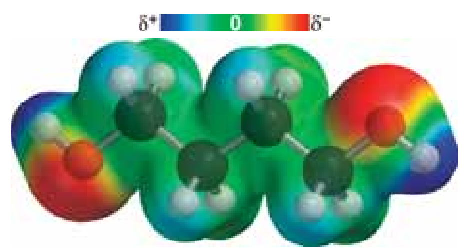
47. *a*) ¿Qué son los glicoles? *b*) Escriba la fórmula estructural de tres ejemplos. *c*) ¿Por qué los glicoles son más solubles en agua que los alcoholes monohídricos que tienen igual número de átomos de carbono?

48. Con referencia a la tabla 23.8, explique la tendencia en el punto de ebullición y la solubilidad de los alcoholes en agua.

49. ¿Por qué el alcohol metílico y el alcohol etílico reciben el nombre de alcohol de madera y alcohol de grano, respectivamente?

50. ¿Por qué casi todos los fenoles son poco solubles en agua?

51. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) 2-butanol, *b*) ciclohexanol, *c*) 1,4-butanodiol. *d*) ¿A cuál de estos compuestos representa el siguiente modelo?



52. Dé el nombre IUPAC de los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH_2CHCH_2OH$ (con CH_3 sobre el tercer carbono)

b) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2CH_2OH$

c) $CH_2(OH)-CH_2-CH_2(OH)$

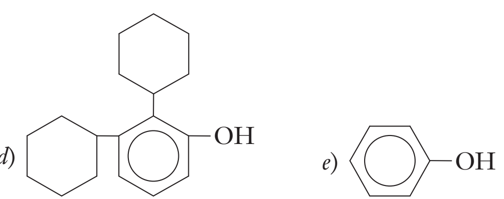
d) $CH_3-C(CH_3)_2-OH$

53. ¿Cuáles de los siguientes compuestos son fenoles? Dé el nombre IUPAC de cada compuesto:

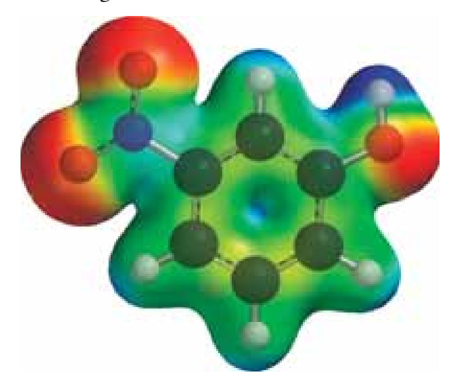
a) $C_6H_5-CH_2CH_2OH$

b) ciclohexano con —OH y CH_3 adyacente

c) anillo bencénico con dos —OH adyacentes



54. Escriba la fórmula estructural de los compuestos siguientes: *a*) *p*-clorofenol, *b*) 3-nitrofenol (el grupo nitro es $—NO_2$), *c*) *m*-nitrofenol. *d*) ¿A cuál de estos compuestos representa el siguiente modelo?



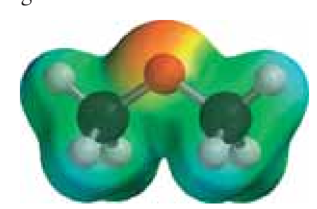
Éteres

55. Mencione la diferencia entre éteres alifáticos, éteres aromáticos y éteres mixtos. Dé un ejemplo de cada uno.

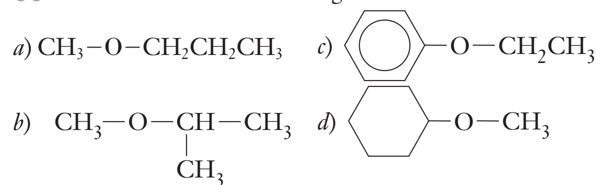
56. Describa brevemente el enlace en torno del átomo de oxígeno del éter dimetílico. ¿Qué fuerzas intermoleculares se encuentran en este éter?

57. ¿Qué determina si un éter se clasifica como alifático, aromático o mixto? Dé un ejemplo de cada uno.

58. ▲ Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) metoximetano, *b*) 2-metoxipropano, *c*) 1,2-dietoxibutano, *d*) etoxibenceno, *e*) metoxiciclobutano. *f*) ¿A cuál de estos compuestos representa el siguiente modelo?



59. Dé el nombre IUPAC de los siguientes éteres.



Aminas

60. *a*) ¿Qué son las aminas? *b*) ¿Por qué las aminas se describen como derivados del amoniaco?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

61. Escriba la fórmula general de *a*) una amina primaria, *b*) una amina secundaria, *c*) una amina terciaria. *d*) ¿Es este compuesto $(CH_3)_2CHNH_2$ una amina secundaria? Justifique su respuesta.

62. Dé nombre a las siguientes aminas.

a) $CH_3-CH_2-NH-CH_2-CH_3$

c) (ciclopentano)$-NHCH_3$

b) $O_2N-C_6H_4-NH_2$

(El sustituyente $-NO_2$ se llama "nitro")

d) $CH_3CH_2CH_2CH_2-N(CH_2CH_2CH_2CH_3)-CH_2CH_2CH_2CH_3$

63. El hedor de las proteínas en degradación se debe, en parte, a dos compuestos cuya estructura y nombre común son:

$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	putrescina
$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_2$	cadaverina

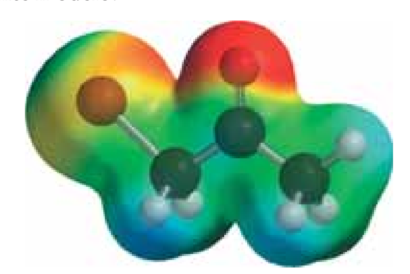
Dé nombre a estos compuestos como alcanos amino-sustituidos.

Aldehídos y cetonas

64. *a*) Elabore una lista de aldehídos y cetonas de procedencia natural. *b*) ¿Cuál es su fuente? *c*) ¿Cuáles son algunos usos de estos compuestos?

65. *a*) Indique la diferencia entre aldehídos y cetonas. *b*) Mencione tres ejemplos (de cada uno) de aldehídos alifáticos, aromáticos y cetonas, y dibuje su fórmula estructural. Dé el nombre IUPAC de cada ejemplo.

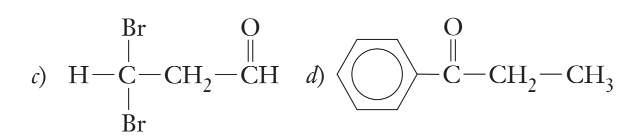
66. ▲ Escriba la fórmula estructural de los compuestos siguientes: *a*) 2-metilbutanal, *b*) propanal, *c*) *p*-etoxibenzaldehído, *d*) butanona, *e*) bromopropanona, *f*) 2-heptanona. *g*) ¿A cuál de estos compuestos representa el siguiente modelo?



67. ▲ Dé nombre a los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH{=}O$

b) (ciclohexanona) $=O$



Ácidos carboxílicos y sus derivados

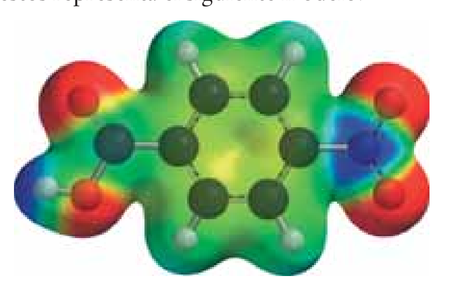
68. *a*) Defina los ácidos carboxílicos. *b*) Escriba la fórmula estructural y dé el nombre IUPAC de cinco ácidos carboxílicos.

69. ¿Por qué los ácidos carboxílicos alifáticos también reciben el nombre de ácidos grasos? Cite dos ejemplos.

70. *a*) Defina cloruro de acilo, o cloruro de ácido. *b*) Escriba la fórmula estructural de cuatro cloruros de ácido y dé su nombre IUPAC.

71. *a*) Defina ésteres. *b*) Escriba la fórmula estructural de cuatro ésteres y dé su nombre IUPAC.

72. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) ácido metilpropanoico, *b*) ácido 2-bromobutanoico, *c*) ácido 4-nitrobenzoico, *d*) benzoato de potasio, *e*) ácido 2-aminopropanoico. *f*) ¿A cuál de estos compuestos representa el siguiente modelo?



73. *a*) Defina grasas y aceites. *b*) Escriba la fórmula general de grasas y aceites.

74. ▲ *a*) Defina glicéridos. Mencione la diferencia entre glicéridos simétricos y glicéridos mixtos. *b*) Escriba el nombre IUPAC y la fórmula estructural de tres glicéridos simétricos.

75. Escriba el nombre IUPAC y la fórmula estructural de algunos ácidos que se encuentran en grasas y aceites (como ésteres).

76. Defina ceras.

77. Dé el nombre IUPAC de los siguientes ésteres:

a) $CH_3C(=O)-OCH_2CH_3$ *b*) $CH_3C(=O)OCH_3$

78. Dé nombre a los siguientes ésteres:

a) $C_6H_5-C(=O)-O-C_6H_5$ *b*) $CH_3CH_2CH_2C(=O)OCH_2CH_3$

Reacciones de las moléculas orgánicas

79. *a*) Cuando tiene lugar una reacción de adición, la molécula se vuelve más saturada. Explique. *b*) Cuando ocurre una reacción de eliminación, la molécula se vuelve más insaturada. Explique.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

80. *a*) ¿Qué es una reacción de sustitución? *b*) ¿Qué es una reacción de halogenación? *c*) ¿Qué es una reacción de adición?

81. *a*) Describa la reacción del metano con cloro en presencia de luz ultravioleta. *b*) Escriba ecuaciones que muestren la fórmula estructural de todos los compuestos que pueden formarse en la reacción *a*). *c*) Dé nombre a todos los compuestos de esas ecuaciones. *d*) ¿Por qué las reacciones de halogenación de alcanos grandes son de valor limitado?

82. *a*) Describa la reacción del etano con cloro en presencia de luz ultravioleta. *b*) Escriba ecuaciones que muestren la fórmula estructural de todos los compuestos que pueden formarse en la reacción *a*). *c*) Dé el nombre IUPAC de todos los compuestos de esas ecuaciones.

83. ¿Cuáles de los compuestos siguientes pueden experimentar reacciones de adición? *a*) propeno, *b*) 1,3-butadieno, *c*) ciclopenteno, *d*) acetona.

84. Casi todas las reacciones de los alcanos en las que no se altera el esqueleto de carbono son reacciones de sustitución, en tanto que los alquenos se caracterizan por sus reacciones de adición al doble enlace. ¿Qué significa esta aseveración?

85. ¿Cómo se puede emplear la bromación para diferenciar entre alquenos y alcanos?

86. Escriba las ecuaciones de dos reacciones en las que los alquenos experimenten reacciones de adición con halógenos. Escriba el nombre IUPAC de todos los compuestos.

87. Cuando ocurre una reacción de sustitución, no hay cambio en el grado de saturación. Explique.

88. *a*) ¿Qué es hidrogenación? *b*) ¿En qué radica su importancia? *c*) Escriba las ecuaciones de dos reacciones de hidrogenación de alquenos. *d*) Dé el nombre IUPAC de todos los compuestos de la parte *c*).

89. *a*) Describa dos pruebas cualitativas que puedan servir para distinguir entre alquenos y alcanos. *b*) Cite algunos ejemplos específicos. *c*) ¿Qué diferencia en reactividad es la base de la distinción cualitativa entre alcanos y alquenos?

90. *a*) ¿Por qué los alquinos son más reactivos que los alquenos? *b*) ¿Cuál es el tipo de reacción más común que experimentan los alquinos? *c*) Escriba ecuaciones de tres de estas reacciones. *d*) Dé el nombre IUPAC de todos los compuestos de la parte *c*).

91. *a*) ¿Cuál es el tipo de reacción más común que experimenta el anillo bencénico? *b*) Escriba la ecuación de la reacción del benceno con cloro en presencia de un catalizador de hierro y de su reacción análoga con bromo.

92. Escriba ecuaciones que ilustren reacciones de sustitución tanto aromática como alifática del tolueno usando *a*) cloro, *b*) bromo y *c*) ácido nítrico.

93. Clasifique las siguientes como reacciones de sustitución, adición o eliminación.

a) $CH_3CH_2Br + CN^- \longrightarrow CH_3CH_2CN + Br^-$

b) $CH_3CH(Br)CH_2Br + Zn \longrightarrow CH_3CH{=}CH_2 + ZnBr_2$ (Br unido al segundo carbono)

c) $C_6H_6 + HNO_3 \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O$

94. Describa una prueba sencilla para distinguir entre los isómeros 2-penteno y ciclopentano.

Polímeros

95. *a*) ¿Qué es un polímero? *b*) ¿Cuál es el término que se usa para designar a la molécula pequeña que sirve como unidad repetitiva en la formación de un polímero? *c*) ¿Cuáles son las masas moleculares típicas de los polímeros? *d*) Dé el nombre de tres polímeros que comúnmente se encuentran en un salón de clase y mencione su uso y función.

© Charles D. Winters

Productos comunes hechos de polímeros

96. *a*) ¿Qué es polimerización? *b*) Escriba ecuaciones de tres reacciones de polimerización.

97. *a*) Dé un ejemplo de una reacción de condensación. *b*) ¿Cuál es la característica esencial de los monómeros que se usan en la polimerización por condensación?

98. *a*) ¿Qué es un copolímero? *b*) ¿Qué es un polímero de condensación? *c*) Mencione tres polímeros que sean polímeros de adición.

99. El punto de fusión del alcohol polivinílico es relativamente alto, 258 °C. ¿Cómo podría explicarse este comportamiento? Un segmento del polímero es

$$\cdots CH_2CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CH(OH)CH_2CH(OH) \cdots$$

100. ¿Qué cambios podrían hacerse en la estructura de las moléculas de un polímero que pudieran causar un incremento en su rigidez y en su punto de fusión?

101. La metil vinil cetona, $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH{=}CH_2$, puede polimerizarse por adición. En la reacción de adición interviene el enlace C═C. Escriba la fórmula estructural de un segmento de cuatro unidades de este polímero.

102. *a*) ¿Qué es el caucho? *b*) ¿Qué es vulcanización? *c*) ¿Cuál es la finalidad de la vulcanización del caucho? *d*) ¿Qué son los materiales de relleno y los agentes de refuerzo? e) ¿Cuál es su finalidad?

103. *a*) ¿Qué es un elastómero? *b*) Cite un ejemplo específico. *c*) ¿Cuáles son algunas de las ventajas del neopreno comparado con el caucho natural?

104. *a*) ¿Qué son las poliamidas? *b*) ¿En qué tipo de reacción se forman las poliamidas?

105. *a*) ¿Qué son los poliésteres? *b*) ¿Qué es el dacrón? *c*) ¿Cómo se prepara el dacrón? *d*) ¿Qué es el Mylar?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

e) ¿Es razonable suponer que puede fabricarse un poliéster a partir de propilenglicol y ácido tereftálico? Si es así, dibuje su estructura.

106. Suponga que el glicol siguiente se usa con ácido tereftálico para formar un poliéster. Escriba la estructura del polímero en la que se muestren dos unidades repetitivas.

$HOCH_2-C_6H_4-CH_2OH$

107. Escriba la fórmula estructural del monómero que se utiliza en la preparación de los siguientes polímeros.

a) $\cdots-C(C_6H_5)(CH_3)-CH_2-C(C_6H_5)(CH_3)-CH_2-C(C_6H_5)(CH_3)-CH_2-\cdots$

b) $\cdots-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-\cdots$

108. ¿Es posible producir un copolímero por polimerización por adición? De ser así, dé un ejemplo. Si no fuera así, explique por qué no.

109. *a*) ¿Qué es el nailon? *b*)¿Cómo se prepara?

110. El nailon común recibe el nombre de nailon 66. *a*) ¿Qué significa este nombre? *b*) Escriba la fórmula de otros dos posibles nailons.

Ejercicios mixtos

111. Escriba las fórmulas estructurales de los siguientes alcanos:
a) 2,2,4-trimetilpentano
b) 2,2-dimetilpropano
c) 4-isopropiloctano
d) 2,3,4-trimetilheptano

112. Escriba la fórmula de
a) un alcano con 16 átomos de hidrógeno.
b) un alcano con 44 átomos de hidrógeno
c) un alcano con l0 átomos de carbono

113. ▲ Identifique el tipo de compuesto orgánico (ester, éter, cetona, etcétera) al que pertenezca cada uno de las siguientes moléculas:

a) $C_6H_5-CH_2CH_2OH$
b) $C_6H_5-O-C_6H_5$
c) $C_6H_5-C_6H_4-OH$
d) $CH_3C(=O)CH_2-C_6H_5$

114. ▲ Identifique el tipo de compuesto orgánico (éster, éter, cetona, etcétera) al cual pertenezca cada uno de los siguientes compuestos:

a) $C_6H_{11}-C(=O)OH$
b) $C_6H_5-CH_2O-C(=O)H$
c) $C_6H_5-CH_2CH_2C(=O)Cl$
d) $C_6H_{11}-C(=O)NH_2$

115. ▲ Identifique y dé el nombre de los grupos funcionales presentes en los siguientes compuestos.

a) $HO-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-OH$

b) $CH_2=CH-C(=O)-O-CH_2CH_2CH_2CH_3$

c) (indano con OH, NO_2 y $O=C-CH_2CH_2OH$ en el anillo bencénico)

d) $C_6H_5-N(CH_3)-CH_2CH_3$

116. Identifique y dé el nombre de los grupos funcionales presentes en los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH_2-C(=O)-CH_2-C(=O)-CH_2CH_3$

b) $HO-C_6H_3(OCH_3)-CH(OH)CH_2-N(H)-CH_3$

c) (anillo de seis miembros con dos O: dioxano)

d) (estructura policíclica con $N-CH_3$, HO, O, OH)

e) $(HO)_2C_6H_3-CH(OH)-CH_2N(H)-CH_3$

117. Identifique y dé el nombre de los grupos funcionales presentes en los siguientes compuestos.
a) morfolina

(anillo de seis miembros con O y N—H)

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

b) ácido cítrico

$$H_2C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$
$$HO-C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$
$$H_2C-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH$$

c) coniína (cicutina) (de la planta cicuta; el veneno que bebió Sócrates)

$CH_2CH_2CH_3$

N—H

d) glucosa (un azúcar sencillo, también conocido como dextrosa)

OH H H OH H O

$$H-C-C-C-C-C-\overset{\|}{C}-H$$

H OH OH H OH

e) vitamina C (también recibe el nombre de ácido ascórbico)

H

$HOCH_2-C-$ O O

OH HO OH

118. Dé nombre a los siguientes compuestos.

a) $CH_3CH(CH_3)CH_2CH_2OH$

b) CH_3 OH

c) $CH_3-\underset{NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

d) $CH_3-\underset{Cl}{\underset{|}{C}}=CH_2$

e) Br— —Br

f) $(CH_3CH_2)_3N$

g) —O—

h) NH_2, Br, Br, Br

119. Escriba la fórmula estructural de los siguientes compuestos: *a*) *p*-bromotolueno, *b*) ciclopentanol, *c*) 2-metoxi-3-metilbutano, *d*) dietilamina, *e*) *o*-clorofenol, *f*) 1,4 butanodiol.

120. Dé el nombre IUPAC de los siguientes compuestos.

a) $CH_3CH_2\underset{CH_3}{\underset{|}{C}H}CH_2OH$

b) $CH_3CH_2CH_2CH_2NH_2$

c) $CH_3CH_2CH_2CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}H$

d) =O

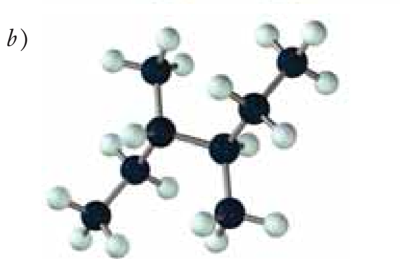
e) $CH_3CH_2\underset{OCH_3}{\underset{|}{C}H}CH_3$

f) $CH_3\overset{H_3C}{\underset{CH_3}{C}}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OH$

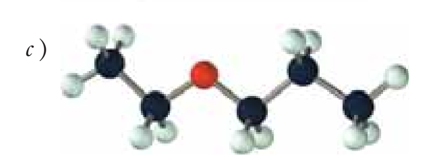
121. Escriba la fórmula estructural y dé el nombre IUPAC de los siguientes compuestos:

a)

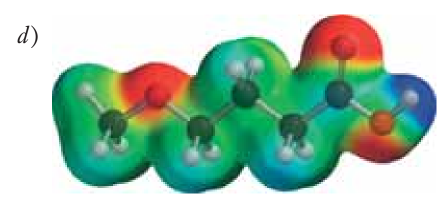
b)



c)

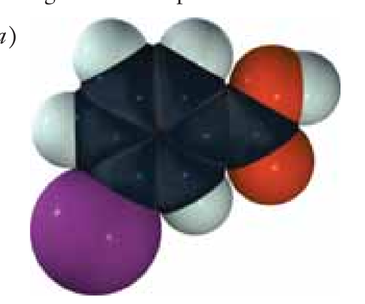


d)

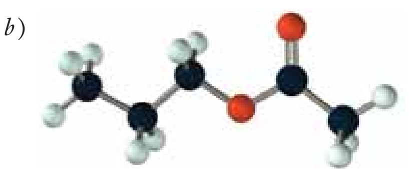


122. Escriba la fórmula estructural y dé el nombre IUPAC de los siguientes compuestos:

a)



b)

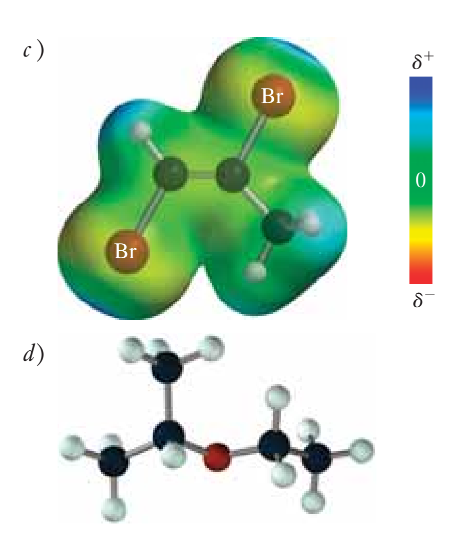


Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

c)

d)



Ejercicios conceptuales

123. Explique por qué el anillo C_6 del ciclohexano no es plano.

124. ¿Puede un compuesto aromático ser también un compuesto saturado?

125. ¿Es posible que un cicloalcano pueda ser a la vez plano y no presentar tensión angular de enlace?

126. ¿Qué compuesto tiene la menor tensión cuando se trata de poner a todos sus átomos de carbono en un plano (molécula plana), el ciclohexano o el ciclopentano? Explique.

127. Describa los orbitales híbridos de cada átomo de carbono del ciclohexeno.

128. Describa los orbitales híbridos de cada átomo de carbono del 1,3-ciclohexadieno.

129. ¿Qué tipos de compuestos orgánicos tienen el grupo funcional carbonilo?

130. ¿Qué tipos de compuestos orgánicos deben tener un grupo aromático?

131. ¿De qué elementos tienen sus átomos los *hidrocarburos*? ¿Qué tipos de compuestos orgánicos contienen sólo estos elementos y oxígeno? ¿Qué tipos de compuestos orgánicos contienen sólo nitrógeno y los elementos de los hidrocarburos?

132. ¿Cómo se unen los enlaces simples, dobles y triples carbono-carbono entre ellos?

133. ¿En qué es diferente la clasificación de los alcoholes en primarios, secundarios y terciarios de la clasificación de las aminas en primarias, secundarias y terciarias (aparte de que los alcoholes contienen oxígeno y las aminas nitrógeno)?

134. ¿Qué grupos funcionales y características tienden a hacer a los compuestos orgánicos solubles en agua?

135. Mencione los seis tipos de compuestos orgánicos que incluyen el grupo carboxilo $>C{=}O$ de alguna forma.

136. Prediga las propiedades físicas y químicas del *cis*-5-pentacoseno, C_5 o $CH_3(CH_2)_3CH{=}CH(CH_2)_{18}CH_3$, que ocupan las mosquitas de la fruta dentro de su sistema de comunicación química.

Construyendo su conocimiento

137. *a*) ¿Cómo varían el punto de fusión y el punto de ebullición de los alcanos en función de su masa molecular? *b*) ¿Espera que la variación sea en este orden? *c*) ¿Por qué sí o por qué no? Recurra a las fuerzas intermoleculares para explicar su respuesta.

138. La metil etil cetona (MEC) es un solvente industrial común. Su nombre IUPAC es butanona. Escriba su fórmula de Lewis y justifique el origen de su nombre común (MEC).

139. *a*) ¿Qué son las estructuras resonantes? *b*) Dibuje estructuras resonantes del benceno. *c*) ¿Qué significa decir que los electrones asociados con los enlaces pi del benceno se hallan deslocalizados en todo el anillo?

140. La lidocaína sustituyó a la novocaína (procaína) en la anestesia dental. ¿Qué grupos funcionales tienen en común los dos compuestos?

CH_3 / CH_3 (anillo) $-NH-\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_2N(CH_2CH_3)_2$

Lidocaína

H_2N-(anillo)$-\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_2CH_2N(CH_2CH_3)_2$

Novocaína

141. PBH significa poli(hidroxibutanoato). *a*) Escriba la fórmula estructural del ácido 4-hidroxibutanoico. *b*) Escriba la fórmula estructural de un éster que pueda formarse a partir de dos moléculas de ácido 4-hidroxibutanoico. ¿Cómo se forma? ¿Sería el éster muy soluble en agua? Dé una razón de su respuesta. *c*) Escriba la unidad repetitiva presente en el polímero del poliéster, hidroxibutanoato.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

142. Utilice un motor de búsqueda en internet y encuentre información sobre el "craqueo" del petróleo. Describa el "craqueo" térmico. Describa el "craqueo" catalítico. En la industria del petróleo, ¿qué proceso es el que más se utiliza en la actualidad?

143. Utilice un motor de búsqueda en internet y encuentre información sobre el ciclohexano. Mencione cuatro usos industriales del cicloexano. ¿En qué industria se consume la mitad del ciclohexano que se fabrica?

138. Consulte la bibliografía o utilice un motor de búsqueda en internet y encuentre información sobre la nafta. Describa la nafta.

139. Utilice un motor de búsqueda en internet y encuentre información sobre los pozos petroleros. ¿Cuándo y dónde se obtuvo petróleo de un pozo petrolero por primera vez? ¿Se utilizaron productos del petróleo antes de haberlos extraído de un pozo?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Química orgánica II: formas, reacciones seleccionadas y biopolímeros

© David Cavagnaro / Visuals Limited

La capsaicina, la sustancia responsable del sabor “picante” de los chiles, tiene los grupos funcionales fenol, éster y amida. Además de actuar como un agente inflamatorio, puede actuar como un calmante del dolor, presuntamente al bloquear las terminales nerviosas que están involucradas en la transmisión del dolor.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir las diferencias entre isómeros de constitución y estereoisómeros
- Distinguir entre isómeros y conformaciones
- Describir algunos ácidos y bases orgánicos comunes y sus fuerzas relativas
- Reconocer algunas reacciones que involucran la oxidación y reducción de compuestos orgánicos
- Reconocer reacciones que producen derivados de ácidos carboxílicos
- Reconocer reacciones en las cuales se forman ésteres y amidas
- Escribir ecuaciones en las que se utilizan grupos carbonílicos para producir otros grupos funcionales
- Escribir ecuaciones en las que se muestre la hidrólisis de ésteres (saponificación)
- Describir la estructura de los carbohidratos
- Describir la estructura de las proteínas
- Describir la estructura de los ácidos nucleicos

Formas de las moléculas orgánicas

Como lo aprendimos en el capítulo 23, las propiedades químicas y físicas de una sustancia dependen de la distribución, así como de la identidad, de sus átomos.

Los *isómeros* son sustancias que tienen el mismo número y tipo de átomos –la misma *fórmula molecular*– pero con fórmulas estructurales diferentes. *Puesto que sus estructuras son diferentes, los isómeros son sustancias diferentes y tienen propiedades diferentes.*

Los isómeros pueden dividirse, en términos generales, en dos clases principales: isómeros de constitución y estereoisómeros. En el capítulo 23 aprendimos acerca de los compuestos orgánicos isoméricos. En este capítulo revisaremos de una manera más sistemática algunos aspectos tridimensionales de las estructuras orgánicas, tema al que se le conoce como **estereoquímica** ("química espacial").

24.1 Isómeros de constitución

Los **isómeros de constitución** (o **estructurales**) difieren en el *orden* en el cual están unidos sus átomos.

Cuando estudiamos los hidrocarburos en las secciones 23.1 a la 23.7, observamos algunos ejemplos de isomería de constitución en hidrocarburos. Recuerde, por ejemplo, que existen tres isómeros del C_5H_{12}.

▶ Los nombres en azul son los nombres sistemáticos de la IUPAC. Los nombres en negro son los nombres comunes o triviales.

```
   H   H   H   H   H              H   H   CH3    H             H   CH3    H
   |   |   |   |   |              |   |   |      |             |   |      |
H—C—C—C—C—C—H               H—C—C—C——C—H             H—C—C——C—H
   |   |   |   |   |              |   |   |      |             |   |      |
   H   H   H   H   H              H   H   H      H             H   CH3    H
```

pentano, C_5H_{12} — metilbutano, isopentano, C_5H_{12} — dimetilpropano, neopentano, C_5H_{12}

Estos tres isómeros difieren en las longitudes de sus cadenas principales pero no en los grupos funcionales presentes (es decir, sólo están presentes grupos alquilos en este caso). Como resultado, difieren un poco en sus puntos de fusión y de ebullición pero difieren sólo ligeramente en las reacciones que experimentan.

En un tipo de isomería de constitución, conocido como *isómeros de posición*, los compuestos tienen el mismo *número* y *tipo* de grupos funcionales en la *misma cadena principal* o en el *mismo anillo*, pero en posiciones diferentes. Los isómeros que varían solamente en la localización de grupos de átomos, en general, tienen propiedades químicas y físicas muy similares, con diferencias principalmente en las propiedades físicas, como los puntos de fusión y ebullición. Los siguientes grupos de isómeros son ejemplos en los cuales el grupo funcional no cambia.

$CH_2{=}CHCH{=}CHCH_2CH_3$ 1,3-hexadieno, C_6H_{10}

$CH_2{=}CHCH_2CH{=}CHCH_3$ 1,4-hexadieno, C_6H_{10}

$CH_2{=}CHCH_2CH_2CH{=}CH_2$ 1,5-hexadieno, C_6H_{10}

$$H{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H$$
1,2-propanediol, $C_3H_8O_2$

$$H{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{OH}{C}}{-}H$$
1,3-propanediol, $C_3H_8O_2$

▶ Estos son *isómeros de posición*.

o-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$

m-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$

p-diclorobenceno, $C_6H_4Cl_2$

Algunas veces, el orden diferente de las distribuciones de los átomos da como resultado grupos funcionales diferentes. A continuación, algunos ejemplos de este tipo de isomería de constitución.

▶ También se puede referir a estos como *isómeros de grupo funcional*.

Un alcohol y un éter:

$$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}OH$$
etanol, C_2H_6O

$$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}O{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H$$
metoximetano, C_2H_6O
(éter dimetílico)

Un aldehído y una cetona:

$$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}H$$
butanal, C_4H_8O
(butiraldehído)

$$H{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}\overset{O}{\overset{\|}{C}}{-}\overset{H}{\underset{H}{C}}{-}H$$
butanona, C_4H_8O
(cetona metiletílica)

24.2 Estereoisómeros

En los **estereoisómeros** los átomos están unidos en el *mismo* orden átomo-átomo, pero sus *distribuciones en el espacio* son diferentes.

Existen dos tipos de estereoisómeros: geométricos y ópticos.

Isómeros geométricos

Los **isómeros geométricos** (o isómeros *cis-trans*) difieren únicamente en la orientación espacial de los grupos sobre un plano o una dirección. Dos isómeros geométricos tienen la misma fórmula molecular, los mismos grupos funcionales, la misma cadena principal o anillo y el mismo orden de unión de los átomos; difieren en su orientación ya sea en 1) el enlace doble o 2) a lo largo del anillo en un compuesto cíclico.

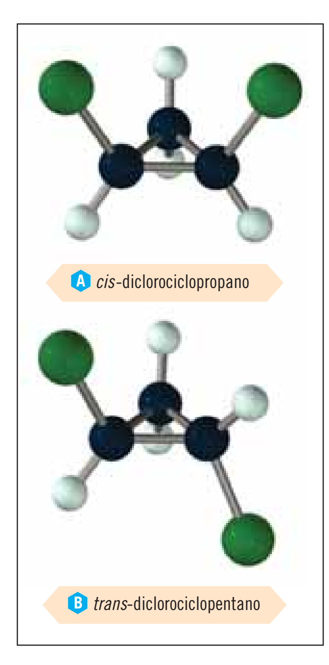


Figura 24.1

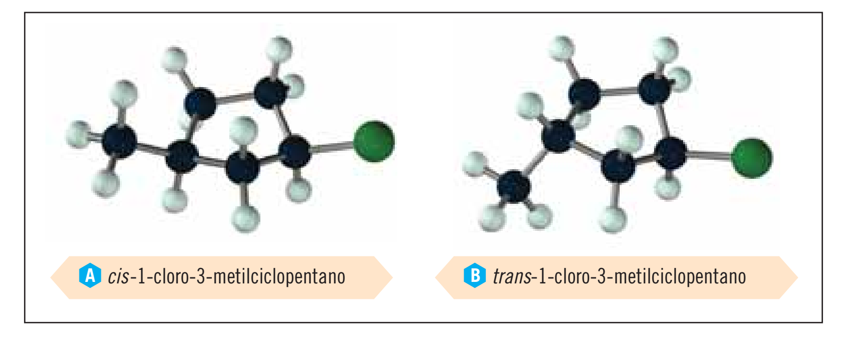


Figura 24.2

Si los grupos más grandes están en lados opuestos del anillo o del enlace doble, la designación *trans* aparece en el nombre; si están en el mismo lado, la designación es *cis*. En la sección 23.3 aprendimos sobre la isomería geométrica asociada al enlace doble en alquenos como los 1,2-dicloroetanos (veáse la figura 23.9). De manera similar, dos o más sustituyentes pueden estar ya sea en el mismo lado o en lados opuestos del anillo, como se muestra en las figuras 24.1 y 24.2. Este tipo de isomería es posible cuando en un anillo los sustituyentes han reemplazado una unidad — CH_2 — por un H. Debido a que los sustituyentes en un anillo aromático están unidos en el plano del anillo, dichas sustituciones no conducen a la isomería geométrica.

Isómeros ópticos

Muchos objetos son imágenes especulares el uno del otro y no se pueden superponer. Las manos son un ejemplo común de esto; cada mano es una imagen especular que no puede superponerse sobre la otra (figura 24.3). "Superponible" significa que si uno de los dos objetos se coloca sobre el otro, las posiciones de todas las partes coincidirán.

Se dice que un objeto que *no es* superponible con su imagen especular es **quiral** (de la palabra griega *cheir* que significa "mano"); se dice que cualquier objeto que *es* superponible con su imagen especular es **aquiral**. Algunos ejemplos de objetos comunes que son quirales son un tornillo, una hélice, un pie, una oreja y una escalera de caracol; algunos ejemplos de objetos comunes que son aquirales son una taza simple sin decoraciones, un par de anteojos y un calcetín.

Figura 24.3 Imágenes especulares. Coloque su mano izquierda frente a un espejo; observará que parece como si fuera su mano derecha. Se dice que dos manos son imágenes especulares entre sí; cada mano es, de todas las formas posibles, la "reversa" de la otra. Ahora, trate de colocar una mano directamente sobre la otra; sus manos no son idénticas. Por lo tanto, son imágenes especulares que no se superponen. Cada mano es un objeto *quiral*. Nos referimos al tornillo o a la hélice como "de mano derecha" o de "mano izquierda"

Los **estereoisómeros ópticos** que no son imágenes especulares superponibles entre sí (quirales) se llaman **enantiómeros** unos de otros. Los enantiómeros pueden existir en dos formas que mantienen la misma relación entre sí, tal como lo hace la mano izquierda con la derecha.

Como ejemplo de esto, en primer lugar considere los dos modelos del bromoclorometano, CH_2BrCl, que se muestran en la figura 24.4a. Estos son imágenes especulares entre sí y se pueden superponer. Por consiguiente, esta molécula es *aquiral* y no es capaz de isomería óptica. Ahora, considere el bromocloroyodometano, CHBrClI (véase la figura 24.4b, c y d). Esta molécula no es superponible con su imagen especular, de modo que es *quiral*, y se dice que las dos formas son enantiómeros una de la otra. Es quiral cualquier componente que contenga cuatro átomos diferentes o grupos enlazados al mismo átomo de carbono; es decir, presenta isomería óptica. Tal átomo de carbono se conoce como *asimétrico* (es decir, "sin simetría"). Las moléculas quirales más simples contienen al menos un átomo de carbono asimétrico, aunque hay otras formas en las que la quiralidad molecular puede presentarse.

Los estereoisómeros tienen el mismo tipo y cantidad de átomos, conectados en el mismo orden, pero en un acomodo diferente. Los isómeros ópticos (enantiómeros) y los isómeros geométricos son subgrupos de estereoisómeros; sin embargo, difieren en que los isómeros geométricos tienen propiedades físicas y químicas *diferentes*, en tanto que los isómeros ópticos tienen propiedades físicas idénticas (p. ej., punto de fusión, punto de ebullición y densidad). Los isómeros ópticos también experimentan las mismas reacciones químicas, excepto cuando interactúan con otros compuestos quirales. En consecuencia, sus propiedades en sistemas biológicos pueden ser muy diferentes. Con frecuencia también muestran diferentes solubilidades en solventes compuestos de moléculas quirales.

Plano especular

A Dos formas de imágenes especulares del bromoclorometano, CH_2BrCl. Éstas son superponibles; por lo tanto, son *aquirales*.

B C Modelos de dos formas de imágenes especulares del bromocloroyodometano, CHBrClI (Colores: Cl, *verde*; Br, *marrón rojizo*; I, *morado*.)

D El mismo modelo que está en *b*), girado de tal manera que H e I apuntan hacia el mismo sitio como en *c*).

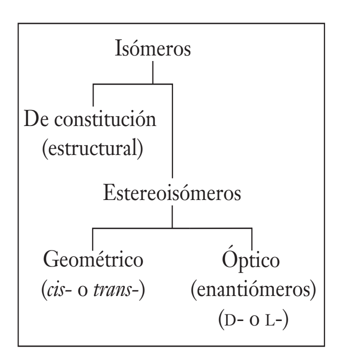
Figura 24.4 *a*) Modelos de dos formas de imágenes especulares del bromoclorometano, CH_2BrCl. Los dos modelos son el mismo (superponibles). Son *aquirales* y cualquier solución de CH_2BrCl *no* presenta isomería óptica.

Los modelos *b*) y *c*) muestran dos formas de imágenes especulares del bromocloroyodometano, CHBrClI. Los dos modelos *b*) y *c*) no pueden superponerse entre sí, sin importar cómo los rotemos. Son *quirales*; por lo tanto representan isómeros ópticos.

El modelo *d*) es el mismo que *b*) pero rotado de tal manera que los átomos de H e I apuntan hacia el mismo sitio como en *c*). Sin embargo, los átomos de Br y Cl no están en las mismas direcciones en *d*) y *c*). Ahora los modelos *d*) y *b*) representan el *mismo compuesto*.

Los isómeros ópticos también difieren uno de otro en una propiedad física importante: interactúan de diferentes maneras con la luz polarizada. Soluciones equimolares separadas de dos isómeros ópticos rotan la luz polarizada en un plano en cantidades iguales pero en direcciones opuestas (figura 24.5a). Una solución es denominada **dextrógira** (gira la luz hacia la *derecha*) y la otra es **levógira** (gira a la *izquierda*). Uno de los isómeros ópticos se puede designar como D-isómero (*dextro*), y su imagen especular que no es superponible se designa como L-isómero (*levo*).

El fenómeno en el que una muestra de cualquiera de los isómeros hace girar la luz polarizada por un plano se llama **actividad óptica.** Se puede medir con un *polarímetro* (véase la figura 24.5b) o con instrumentos más sofisticados. Una solución sencilla que contiene cantidades iguales de los dos isómeros opuestos es una **mezcla racémica**. Los efectos iguales y opuestos de los dos isómeros en dicha solución se cancelan exactamente, por lo que esta solución no gira la luz polarizada por un plano. Para mostrar actividad óptica, los isómeros *dextro* y *levo* deben estar separados el uno del otro. Esto se lleva a cabo mediante uno de los procesos químicos o físicos llamados en términos generales *resolución óptica*.



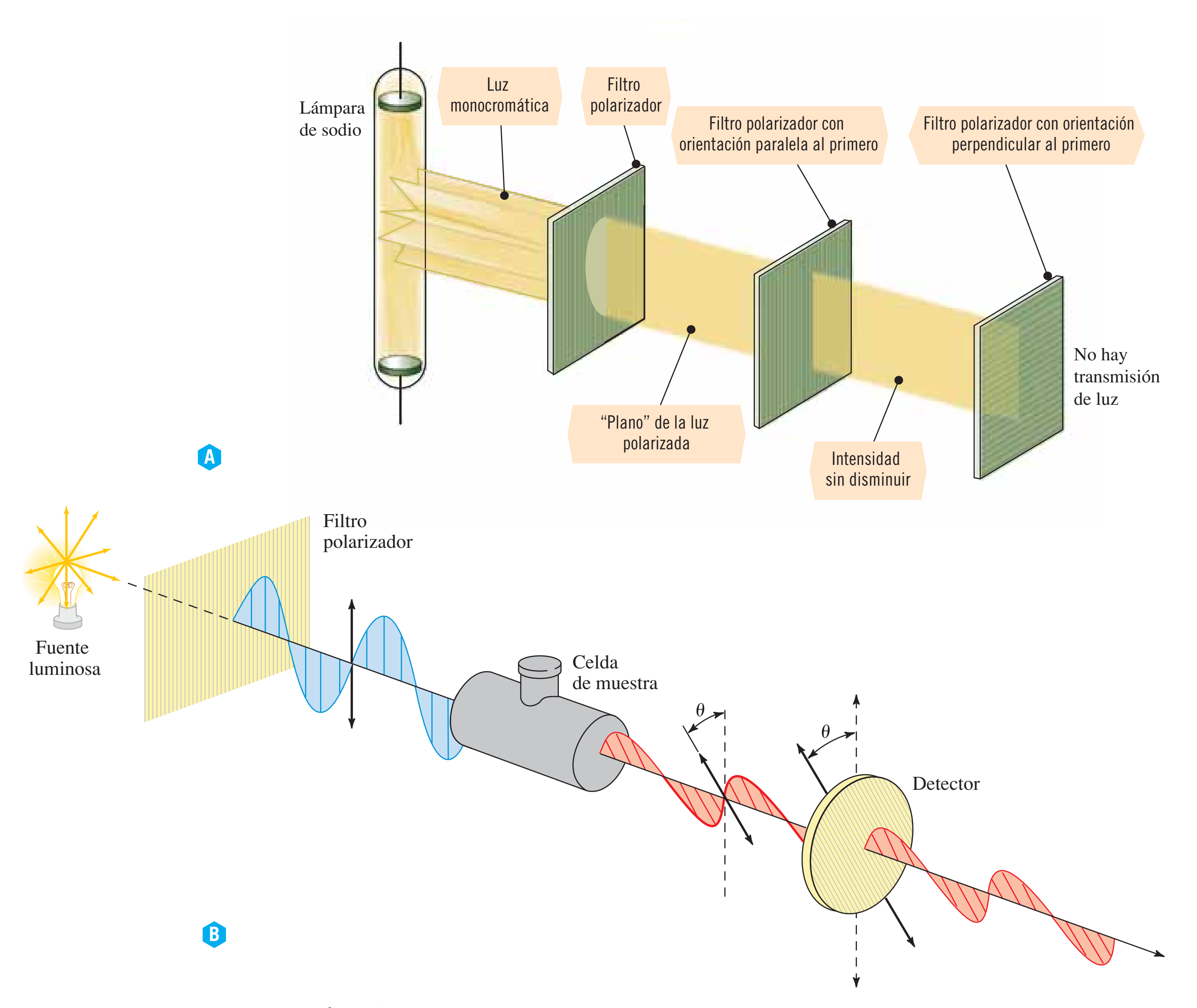


Figura 24.5 *a*) La luz solar o de una lámpara se compone de ondas electromagnéticas que vibran en todas direcciones en forma perpendicular a la dirección de su trayectoria. Los filtros polarizadores absorben todas las ondas, excepto las que vibran en un solo plano. Toda esta luz polarizada en un plano que pasó por el primer filtro polarizador también se hace pasar por el segundo filtro paralelo; el tercer filtro polarizador, cuyo plano de polarización es perpendicular al primero, absorbe por completo la luz polarizada. *b*) Los principios de un **polarímetro**. El plano de polarización de la luz polarizada en un plano se hace girar en un ángulo (θ) mientras pasa a través de un medio ópticamente activo. Las especies ópticamente activas que giran el plano hacia la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj, como se muestra aquí) son dextrógiras y las que giran hacia la izquierda son levógiras.

Una manera muy importante en que los isómeros ópticos difieren químicamente entre sí está en sus actividades biológicas. Los α-aminoácidos tienen la estructura general

$$H_2N-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R}{C}}-COOH$$

en donde R representa alguno de varios sustituyentes comunes. El átomo central de carbono tiene cuatro átomos o grupos unidos a él. En los α-aminoácidos los cuatro grupos son todos diferentes, por lo que cada aminoácido puede existir como dos isómeros ópticos.

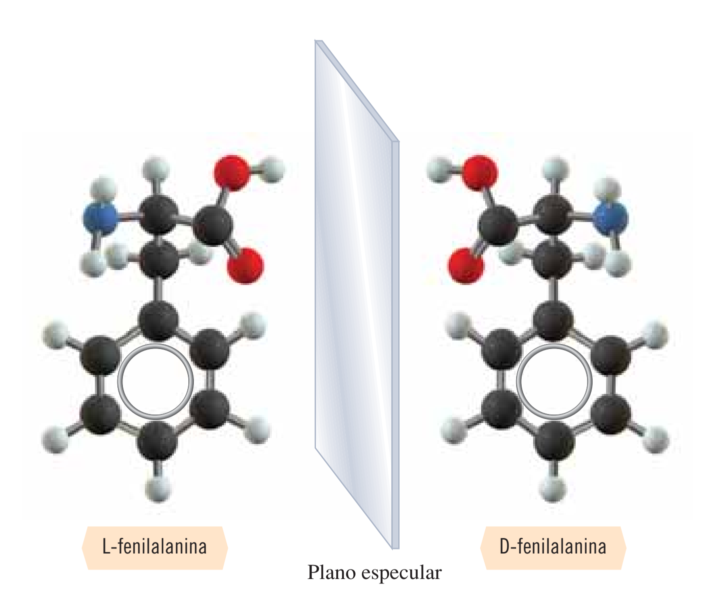


Figura 24.6 Modelos de dos isómeros ópticos de fenilalanina. La fenilalanina de origen natural en todos los sistemas vivientes es la forma que se muestra a la izquierda.

La excepción es la glicina, en la que R = H. La figura 24.6 muestra la relación imagen-espejo de los isómeros ópticos de fenilalanina, en la que R = $—CH_2C_6C_5$. Toda la fenilalanina de origen natural en los sistemas vivientes es de la forma L. De hecho, sólo uno de los isómeros de cada uno de los diversos aminoácidos ópticamente activos se encuentra en las proteínas.

24.3 Conformaciones

Las **conformaciones** de un compuesto difieren una de la otra en *la medida de la rotación en torno a uno o más enlaces sencillos*. La longitud del enlace sencillo C—C, 1.54 Å, es relativamente independiente de la estructura del resto de la molécula.

La rotación en torno a un enlace sencillo C—C es posible; en la mayoría de los compuestos a temperatura ambiente se produce muy rápidamente. En los dibujos y modelos, como los de la figura 24.7, podría parecer a primera vista que la rotación en torno a un enlace sencillo sería totalmente sin restricciones. Sin embargo, los electrones de los grupos unidos a los átomos de carbono se repelen un poco entre sí. A temperatura ambiente, las moléculas de etano poseen suficiente energía para provocar la rápida rotación alrededor del enlace sencillo carbono-carbono de una conformación a otra. La conformación alternada del etano es ligeramente más estable (de menor energía) que la conformación eclipsada (véase la figura 24.7); en la conformación eclipsada, hay una repulsión ligeramente más fuerte entre los átomos de H sobre los átomos adyacentes de C.

▶ Como se vio en la sección 23.3, la rotación no se produce en torno a los enlaces dobles carbono-carbono a temperatura ambiente.

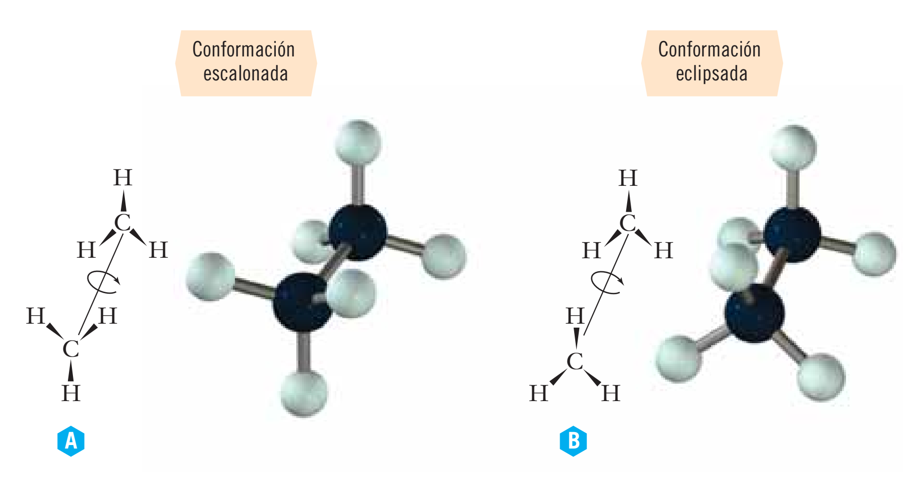


Figura 24.7 Dos conformaciones posibles del etano. La rotación de un grupo CH_3 en torno al enlace sencillo C — C, como lo muestran las flechas curveadas, convierte una conformación en la otra.

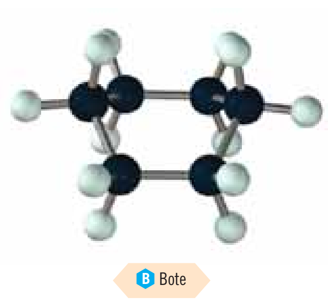


Figura 24.9 Dos conformaciones escalonadas del ciclohexano: *a*) silla y *b*) bote.

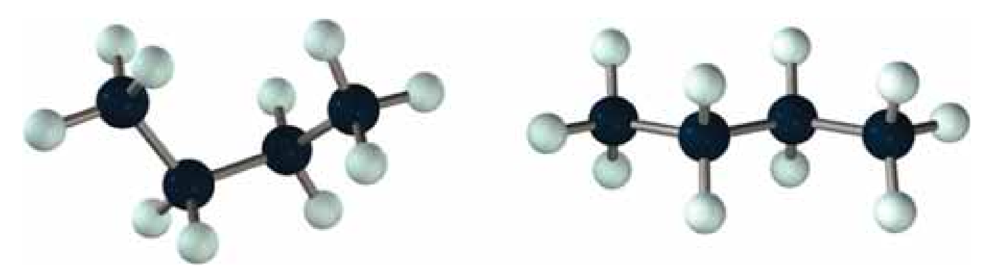


Figura 24.8 Dos conformaciones escalonadas del butano, C_4H_{10}.

Considere las dos conformaciones de butano que se muestran en la figura 24.8. Una vez más, las conformaciones alternadas son *ligeramente* más estables que las eclipsadas. Muchas conformaciones están presentes en una muestra de butano a temperatura ambiente.

Tenga cuidado para distinguir entre las diferencias conformacionales y las isoméricas. Las dos formas del butano que se muestran en la figura 24.8 *no* son isómeros entre sí. Ambas formas pueden convertirse en la otra mediante rotación en torno a un enlace sencillo, lo cual es un proceso muy fácil que no implica romper ningún enlace. Por el contrario, al menos un enlace químico tendría que romperse y luego formar un nuevo enlace para convertir un isómero en otro. Esto es más evidente en la isomería de constitución en que la conversión cambiaría el orden de unión de los átomos. Esto también aplica para los isómeros geométricos que difieren en la orientación en torno al enlace doble. Para convertir un isómero *cis* en un isómero *trans*, sería necesario rotar parte de la molécula en torno al enlace doble. Dicha rotación sacaría los orbitales *p* de la alineación paralela que es necesaria para formar el componente pi del enlace doble (consulte la sección 8.14). La ruptura de un enlace pi es bastante costosa en términos de energía; se produce sólo con el aporte de energía en forma de calor o de luz.

En la sección 23.1 se vio que el ciclohexano adopta una forma plegada o "arrugada". El ciclohexano existe en realidad en diferentes formas estables, incluyendo las formas de *silla* y *bote* (figura 24.9). La forma de silla es la más estable de las dos porque, en promedio, los hidrógenos (u otros sustituyentes) están más lejos el uno del otro que en la forma de bote. Sin embargo, el ciclohexano en silla o en bote *no son* compuestos diferentes. Ambas formas se convierten fácilmente la una en la otra mediante la rotación en torno a los enlaces simples sin romper ningún enlace y las dos formas no se pueden separar. Por lo tanto, son diferentes *conformaciones* del ciclohexano.

Reacciones seleccionadas

Los compuestos orgánicos pueden tener diferentes capacidades para reaccionar, que van desde la escasa reactividad de los hidrocarburos y fluorocarburos hasta la gran variedad de reacciones que experimentan miles de moléculas orgánicas que contienen varios grupos funcionales. La reactividad depende de la estructura. En general, se pueden predecir los tipos de reacciones que puede experimentar un compuesto mediante la identificación de los grupos funcionales que contiene.

En el capítulo 23 se vieron tres clases fundamentales de reacciones orgánicas y se asociaron las reacciones fundamentales con grupos funcionales específicos. En este capítulo se presentarán algunos otros tipos de reacciones orgánicas.

24.4 Reacciones de ácidos y bases de Brønsted-Lowry

▶ En la descripción de Brønsted-Lowry, un *ácido* es un *donador de protones* y una *base* es un *aceptor de protones*. Revise la terminología de los pares ácido-base conjugados en la sección 10.4.

Muchos compuestos orgánicos pueden actuar como ácidos o bases débiles de Brønsted-Lowry. Sus reacciones implican la transferencia de iones H^+, o *protones* (consulte la sección 10.4). Al igual que reacciones similares de compuestos inorgánicos, estas reacciones ácido-base de ácidos y bases orgánicos son generalmente rápidas y reversibles. En consecuencia, podemos hablar de las propiedades ácidas o básicas de compuestos orgánicos en términos de las constantes de equilibrio (consulte la sección 18.4).

Algunos ácidos orgánicos

Los ácidos orgánicos más importantes contienen grupos carboxilo, $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H$. Se llaman ácidos carboxílicos (consulte la sección 23.13). Estos se ionizan ligeramente cuando se disuelven en agua, como se ejemplifica para el ácido acético.

$$\underset{\text{ácido}_1}{CH_3COOH} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{CH_3COO^-} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \qquad K_a = \frac{[CH_3COO^-][H_3O^+]}{[CH_3COOH]} = 1.8 \times 10^{-5}$$

El ácido acético está el 1.3% ionizado en una solución 0.1 *M*. Independientemente de las longitudes de las cadenas, las fuerzas de los ácidos monocarboxílicos son aproximadamente las mismas, con valores de K_a (en agua) que oscilan entre 10^{-5} y 10^{-4}. Sus fuerzas acídicas aumentan radicalmente cuando los sustituyentes electronegativos están presentes en el átomo de carbono α (el carbono adyacente al grupo —COOH). Los valores K_a de dichos ácidos en el agua oscilan entre 10^{-3} a 10^{-1}. Compare el ácido acético y los tres ácidos acéticos sustituidos en la tabla 24.1. Hay dos razones principales para este aumento: 1) los sustituyentes electronegativos jalan la densidad de electrones del grupo del ácido carboxílico y 2) los sustituyentes más electronegativos ayudan a estabilizar el anión carboxilato resultante mediante la dispersión de la carga negativa sobre más átomos.

© Charles D. Winters

Fuentes de algunos ácidos carboxílicos de origen natural.

Los alcoholes son *tan débilmente ácidos* que no reaccionan con las bases fuertes habituales. Tienen aproximadamente la misma fuerza acídica que el agua (consulte la tabla 24.1) y algunas de sus reacciones son análogas a las del agua.

Los metales reactivos reaccionan con alcoholes para formar *alcóxidos*, con la liberación de hidrógeno.

$$\underset{\text{etanol}}{2CH_3CH_2-OH} + 2Na \longrightarrow H_2 + \underset{\substack{\text{etóxido de sodio}\\ \text{(un alcóxido)}}}{2[Na^+ + CH_3CH_2O^-]}$$

▶ Esto es similar a la reacción del agua con los metales activos.

$$2H-OH + 2Na \longrightarrow H_2 + 2[Na^+ + OH^-]$$

Los alcóxidos son bases fuertes que reaccionan con el agua (se hidrolizan) para formar un alcohol parental y un hidróxido metálico.

$$\underset{\text{etóxido de sodio}}{[Na^+ + CH_3CH_2O^-]} + H-OH \longrightarrow \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH} + [Na^+ + OH^-]$$

Tabla 24.1 Valores de K_a y pK_a de algunos ácidos orgánicos

Nombre	Fórmula	K_a	pK_a
ácido fórmico	$HCOOH$	1.8×10^{-4}	3.74
ácido acético	CH_3COOH	1.8×10^{-5}	4.74
ácido propanoico	CH_3CH_2COOH	1.4×10^{-5}	4.85
ácido monocloroacético	$ClCH_2COOH$	1.5×10^{-3}	2.82
ácido dicloroacético	$Cl_2CHCOOH$	5.0×10^{-2}	1.30
ácido tricloroacético	Cl_3CCOOH	2.0×10^{-1}	0.70
ácido benzoico	C_6H_5COOH	6.3×10^{-5}	4.20
fenol*	C_6H_5OH	1.3×10^{-10}	9.89
etanol*	CH_3CH_2OH	$\approx 10^{-18}$	≈18

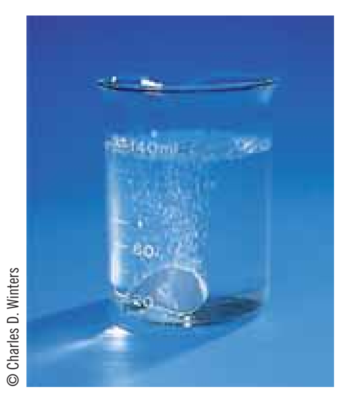
*El fenol es débilmente ácido en comparación con los ácidos carboxílicos, mientras que el etanol es incluso más débil que el agua.

▶ En la sección 18.3, se definió

$$pK_a = -\log K_a$$

Cuando K_a aumenta en un factor de 10, pK_a disminuye en una unidad. Cuanto más ácido sea un ácido, tanto menor será el valor de su pK_a.

Los fenoles reaccionan con sodio metálico para producir *fenóxidos*; las reacciones son análogas a las de los alcoholes. Debido a que los fenoles son más ácidos que los alcoholes, sus reacciones son más vigorosas.


© Charles D. Winters

La reacción de sodio metálico con etanol da etóxido de sodio e hidrógeno.

$$2\ C_6H_5OH + 2Na \longrightarrow H_2 + 2\left[C_6H_5O^- + Na^+\right]$$

fenol — fenóxido de sodio

Vimos en la sección 18.9 que las sales derivadas de ácidos fuertes y bases débiles reaccionan con el agua (se hidrolizan) para producir soluciones ácidas. El ejemplo dado ahí involucraba el carácter ácido del ion amonio.

$$\underset{\text{ácido}_1}{NH_4^+} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{NH_3} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \qquad K_a = \frac{[NH_3][H_3O^+]}{[NH_4^+]} = 5.6 \times 10^{-10}$$

Se producen reacciones similares de hidrólisis con sales de amonio orgánicas.

$$\underset{\text{ácido}_1}{RNH_3^+} + \underset{\text{base}_2}{H_2O} \rightleftharpoons \underset{\text{base}_1}{RNH_2} + \underset{\text{ácido}_2}{H_3O^+} \qquad K_a = \frac{[RNH_2][H_3O^+]}{[RNH_3^+]}$$

► Cuanta más débil sea una base, tanto más fuerte será su ácido conjugado (consulte la sección 10.4).

Recordemos del capítulo 18 que la relación $K_w = K_aK_b$ describe las fuerzas de ácido y base de cualquier par ácido-base conjugado en solución acuosa. Por ejemplo, podemos usar esta relación para el par $CH_3NH_3^+/CH_3NH_2$. En el apéndice G se da el K_b para la metilamina, CH_3NH_2.

$$K_{a(CH_3NH_3^+)} = \frac{K_w}{K_{b(CH_3NH_2)}} = \frac{1.0 \times 10^{-14}}{5.0 \times 10^{-4}} = 2.0 \times 10^{-11}$$

En resumen, podemos clasificar las fuerzas de ácido de estas clases de especies orgánicas.

ácidos carboxílicos > fenoles > iones amonio sustituidos > alcoholes

Nuestra discusión ha hecho hincapié en las soluciones en agua de estos ácidos. Muchos compuestos orgánicos son solubles en muchos otros solventes. Las propiedades de los ácidos y bases en otros solventes dependen de las propiedades de los solventes como la polaridad, acidez o basicidad, y la polarizabilidad.

► $pK_b = -\log K_b$
Cuanto más débil sea una base, tanto mayor es su valor de pK_b.

Tabla 24.2 Basicidad de amoniaco y algunas aminas en agua

Nombre	Fórmula	K_b	pK_b
amoniaco	NH_3	1.8×10^{-5}	4.74
metilamina	CH_3NH_2	5.0×10^{-4}	3.30
dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	7.4×10^{-4}	3.13
trimetilamina	$(CH_3)_3N$	7.4×10^{-5}	4.13
etilamina	$CH_3CH_2NH_2$	4.7×10^{-4}	3.33
anilina	$C_6H_5NH_2$	4.2×10^{-10}	9.38
etilendiamina	$H_2NCH_2CH_2NH_2$	8.5×10^{-5} (K_{b1})	4.07
piridina	C_5H_5N	1.5×10^{-9}	8.82

Algunas bases orgánicas

Las bases orgánicas más importantes son las aminas. Cuando se disuelven en agua, éstas se convierten parcialmente en iones amonio sustituidos. Este equilibrio se define como se muestra en las siguientes ecuaciones para la ionización de aminas primarias, secundarias y terciarias.

	base$_1$ ácido$_2$ ácido$_1$ base$_2$	
primaria, 1ª	$RNH_2 + H_2O \rightleftharpoons RNH_3^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[RNH_3^+][OH^-]}{[RNH_2]}$
secundaria, 2ª	$R_2NH + H_2O \rightleftharpoons R_2NH_2^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[R_2NH_2^+][OH^-]}{[R_2NH]}$
terciaria, 3ª	$R_3N + H_2O \rightleftharpoons R_3NH^+ + OH^-$	$K_b = \frac{[R_3NH^+][OH^-]}{[R_3N]}$

▶ La aminas primarias, secundarias y terciarias tienen uno, dos o tres átomos de H (respectivamente) de amoniaco, NH_3, reemplazados por grupos orgánicos (consulte la sección 23.12)

La mayoría de las aminas alifáticas de baja masa molecular son bases un poco más fuertes que el amoniaco. La tabla 24.2 muestra que las aminas alifáticas son bases más fuertes que las aminas aromáticas y que las heterocíclicas. A menudo la basicidad de las aminas disminuye aproximadamente en el orden terciarias > secundarias > primarias. Sin embargo, otros factores estructurales y los efectos de solvatación pueden sobrepasar esta tendencia, en especial con las aminas terciarias.

Otras bases orgánicas incluyen alcóxidos, fenóxidos y carboxilatos. Éstas son las bases conjugadas de ácidos orgánicos débiles, por lo que sus fuerzas disminuyen a medida que la fuerza de sus ácidos conjugados aumenta.

© Charles D. Winters

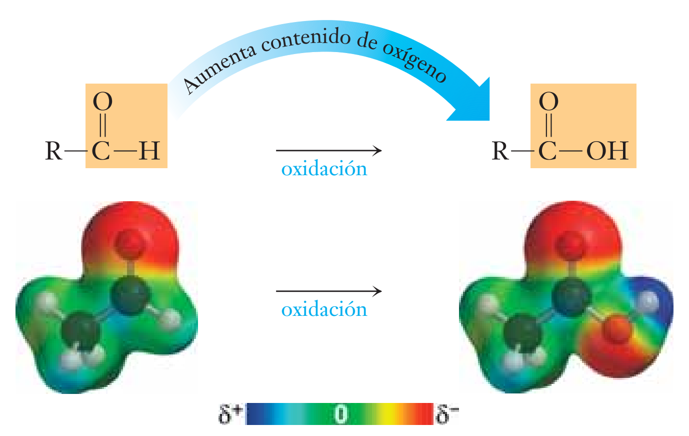
Varios enjuagues bucales antibacteriales que contienen clorhidrato de piridina.

Podemos clasificar la fuerza bases de las bases orgánicas comunes como alcóxidos > aminas alifáticas ≈ fenóxidos > carboxilatos ≈ aminas aromáticas ≈ aminas heterocíclicas

24.5 Reacciones de oxidación-reducción

La **oxidación** de una molécula orgánica por lo general implica un *aumento* de su contenido de *oxígeno* o una *disminución* de su contenido de *hidrógeno*. La **reducción** de una molécula orgánica por lo general implica una *disminución* de su contenido de *oxígeno* o un *aumento* de su contenido de *hidrógeno*.

Por ejemplo, el contenido de oxígeno aumenta cuando un aldehído se convierte en un ácido carboxílico, por lo que este proceso es una oxidación.



▶ Podríamos describir la oxidación y reducción de los compuestos orgánicos en términos de cambios en los estados de oxidación, del mismo modo que hicimos para los compuestos inorgánicos en las secciones 5.7 y 6.5. A menudo la aplicación formal de las reglas del estado de oxidación a los compuestos orgánicos conduce a estados de oxidación fraccionarios del carbono. Para las especies orgánicas, las descripciones en términos de aumento o disminución de oxígeno o hidrógeno son generalmente más fáciles de aplicar.

La conversión de un alcohol primario en un aldehído y la conversión de un alcohol secundario en una cetona también son reacciones de oxidación; el contenido de hidrógeno disminuye.

QUÍMICA APLICADA

Comunicación química

La geometría de las moléculas desempeña un rol importante en la reacción química. La geometría molecular es particularmente importante en un grupo de sustancias conocidas como feromonas. Las *feromonas* son sustancias químicas que se utilizan para la comunicación entre miembros de la misma especie. La actividad de la feromona se ha observado en muchas formas de vida, desde insectos hasta humanos, y su investigación se está haciendo en muchas instituciones académicas.

Si alguna vez usted ha observado líneas de hormigas que se mueven en direcciones opuestas, ha observado la influencia de las feromonas en el comportamiento de los insectos. Cuando una hormiga encuentra comida, se dirige de inmediato hacia su nido mientras secreta ácido 9-oxi-2-decenoico en la glándula abdominal. Cuando otras hormigas cruzan este rastro de ácido, se dirigen de manera compulsiva hacia la fuente de alimentación y llevan el alimento hacia su nido. Rápidamente, muchas hormigas estarán siguiendo el rastro de ácido y reforzándolo con sus propias secreciones de ácido 9-oxi-2-decenoico. Con el tiempo, la fuente de alimento se agota, el refuerzo del rastro se detiene y el rastro de ácido se evapora. Las hormigas son tan dependientes del rastro de ácido que si una parte de éste se secara, las hormigas que siguen el rastro en ambas direcciones se detendrían por completo; no sabrían a dónde ir.

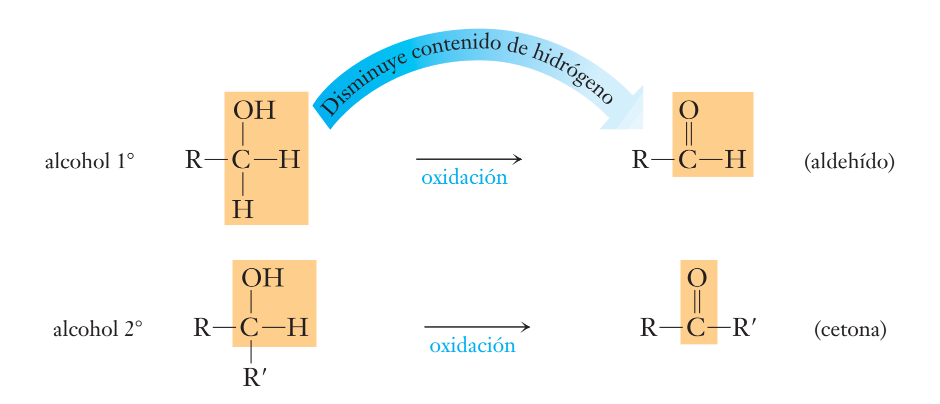
Tal vez un ejemplo aún más impresionante de la dependencia total de la comunicación química de las hormigas se demuestra con la llamada “feromona de la muerte”. Inmediatamente después de la muerte de una hormiga, sus colegas continúan acicalándola y tratándola como si aún viviera. Esta atención continúa hasta que el cuerpo de la hormiga muerta produce la feromona de la muerte, el ácido 10-octadecenoico. Al detectar esta feromona, los colegas llevan la hormiga muerta al basurero más cercano. Resulta interesante saber que, si el ácido 10-octadecenoico se rocía a una hormiga viviente, la hormiga viviente es abandonada de manera similar en la basura. La hormiga desechada volverá rápidamente sólo para ser retirada de nuevo y este proceso continúa hasta que la feromona de la muerte se evapora.

Debido a que las feromonas son utilizadas por los insectos hembra para indicar su estado de disposición fértil, se ha demostrado que las feromonas son un arma eficaz en el control de algunos insectos que dañan cultivos. Por ejemplo, cuando se aplica una feromona de apareamiento específica a los cultivos, los gusanos macho del algodón y los gusanos hembra del tabaco se aparean compulsivamente entre sí. Debido a sus incompatibilidades físicas, sus cuerpos se entrelazan y finalmente ambos insectos mueren. Otros usos menos drásticos de feromonas para controlar los daños en los cultivos involucran cebar las trampas con feromonas sexuales para atraer y atrapar los insectos macho. Al atrapar a los machos la reproducción se ralentiza y la población de insectos puede disminuir a niveles controlables. Algunas de estas feromonas sexuales son tan poderosas que una sola gota tiene el potencial de atraer millones de machos. De hecho, algunos insectos macho pueden detectar una sola molécula de feromona femenina desde una gran distancia y luego buscar y encontrar con éxito a la hembra.

La comunicación química no se limita al mundo de los insectos. Las perras secretan la sustancia química *p*-hidroxibenzoato para atraer a los machos. Al igual que las hormigas y los gusanos del algodón, cuyas acciones dependen de la detección de sustancias químicas, los perros macho intentarán aparearse con varios objetos a los que se ha rociado con el *p*-hidroxibenzoato.

Cuando examinamos las estructuras moleculares y los grupos funcionales de las feromonas conocidas, encontramos que tienen poco en común. Algunas feromonas contienen estereoisómeros y algunos insectos pueden distinguir entre los estereoisómeros. Las estructuras de las feromonas desempeñan un rol vital en su actividad. Una parte de la estructura es un límite superior de cerca de 20 átomos de carbono. La mayoría de las feromonas debe difundirse a través del aire; aquellas con bajos pesos moleculares suelen ser más volátiles. Los científicos sospechan que los movimientos físicos de las moléculas de feromonas, que son también una función de la estructura molecular, desempeñan un rol importante en el mecanismo de comunicación.

Ronald DeLorenzo



▶ La notación R′ hace hincapié en que los dos grupos R pueden ser el mismo (R = R′, por ejemplo en la formación de la acetona, $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_3$) o pueden ser diferentes (R ≠ R′, por ejemplo en la formación de la cetona metiletílica, $CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_2CH_3$).

En cada una de estas reacciones de "oxidación", algo más debe actuar como el agente oxidante (el cual se reduce). A menudo estos agentes oxidantes son especies inorgánicas como los iones dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$. La reacción inversa de cada una de las reacciones anteriores es una reducción de la molécula orgánica. En esta reacción inversa, el agente reductor (la sustancia que se oxida) es a menudo un compuesto inorgánico.

Echemos un vistazo a algunos otros tipos importantes de oxidaciones y reducciones orgánicas.

Oxidación de alcoholes

Los aldehídos se pueden preparar mediante la oxidación de alcoholes *primarios*. La mezcla de reacción se calienta a una temperatura ligeramente superior al punto de ebullición del aldehído, de modo que el aldehído se destile tan pronto como se haya formado. En presencia de ácido sulfúrico diluido, el dicromato de potasio es el agente oxidante común.

▶ Los aldehídos se oxidan fácilmente a ácidos carboxílicos. Por lo tanto, deben removerse de la mezcla de reacción tan pronto como se hayan formado. Los aldehídos tienen puntos de ebullición más bajos que los alcoholes a partir de los cuales se forman, de tal modo que la remoción de los aldehídos puede lograrse si las condiciones como la temperatura y la presión se controlan cuidadosamente.

$$CH_3OH \xrightarrow[H_2SO_4\ \text{dil.}]{K_2Cr_2O_7} H—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—H$$

metanol
p. e. = 65 °C

metanal
(formaldehído)
p. e.= 221 °C

$$CH_3CH_2CH_2CH_2OH \xrightarrow[H_2SO_4\ \text{dil.}]{K_2Cr_2O_7} CH_3CH_2CH_2\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—H$$

1-butanol
p. e. = 117.5 °C

butanal
(butilraldehído)
p. e. = 75.7 °C

Las cetonas se pueden preparar mediante la oxidación de alcoholes *secundarios*. Las cetonas no son tan susceptibles a la oxidación como los aldehídos.

▶ Las cetonas no se oxidan tan fácilmente como los aldehídos, puesto que la oxidación de una cetona requiere el rompimiento de un enlace carbono-carbono. Por lo tanto, no es tan importante que sean removidas de la mezcla de reacción.

$$CH_3—\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}—CH_3 \xrightarrow[H_2SO_4\ \text{dil.}]{K_2Cr_2O_7} CH_3—\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}—CH_3$$

2-propanol
(alcohol isopropílico)

acetona

OH
—H
$\xrightarrow[H_2SO_4\ \text{dil.}]{K_2Cr_2O_7}$
O

ciclooctanol

ciclooctanona

▶ Estas reacciones también pueden describirse como un tipo de reacción de *eliminación* (consulte la sección 23.18). Dos átomos de hidrógeno se eliminan para formar un enlace doble C═O.

Los aldehídos y cetonas se pueden preparar mediante un proceso catalítico que consiste en pasar vapores de alcoholes y aire sobre una gasa de cobre o un catalizador en polvo a aproximadamente 300 °C. Aquí, el agente oxidante es el O_2.

$$2CH_3OH + O_2 \xrightarrow[300\,°C]{Cu} 2H{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + 2H_2O$$

metanol — formaldehído

El formaldehído es bastante soluble en agua; el compuesto gaseoso se puede disolver en agua para dar una solución al 40%.

El acetaldehído se puede preparar mediante la oxidación similar de etanol.

$$2CH_3CH_2OH + O_2 \xrightarrow[300\,°C]{Cu} 2CH_3{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H + 2H_2O$$

etanol — acetaldehído

La oxidación de alcoholes terciarios es difícil porque requiere la ruptura de un enlace carbono-carbono. Dichas oxidaciones son de poca utilidad en la síntesis.

Reducción de compuestos carbonílicos

La reducción de diversos compuestos que contienen el grupo carbonilo proporciona métodos sintéticos para producir alcoholes primarios y secundarios. El hidruro de litio y aluminio, $LiAlH_4$, es capaz de reducir el grupo carboxilo de los ácidos carboxílicos y ésteres y el grupo carbonilo de los aldehídos y de las cetonas para producir varios alcoholes. El borohidruro de sodio, $NaBH_4$, es un agente reductor menos reactivo que se puede utilizar para reducir aldehídos y cetonas (grupos carbonilo) pero no ácidos y ésteres (grupos carboxilo).

Aumenta contenido de hidrógeno

ácido carboxílico $\quad R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OH \xrightarrow{\text{reducción}} R{-}CH_2OH$ $\quad$ alcohol 1°

éster $\quad R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}OR' \xrightarrow{\text{reducción}} R{-}CH_2OH + R'{-}OH$ $\quad$ alcohol(es) 1°

aldehído $\quad R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H \xrightarrow{\text{reducción}} R{-}CH_2OH$ $\quad$ alcohol 1°

cetona $\quad R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}R' \xrightarrow{\text{reducción}} R{-}\overset{\overset{\displaystyle OH}{|}}{CH}{-}R'$ $\quad$ alcohol(es) 2°

▶ Algunas veces las reacciones orgánicas se escriben en una forma extremadamente abreviada. Esto ocurre a menudo cuando una variedad de agentes oxidantes o reductores comunes logran la conversión deseada.

Oxidación de alquilbencenos

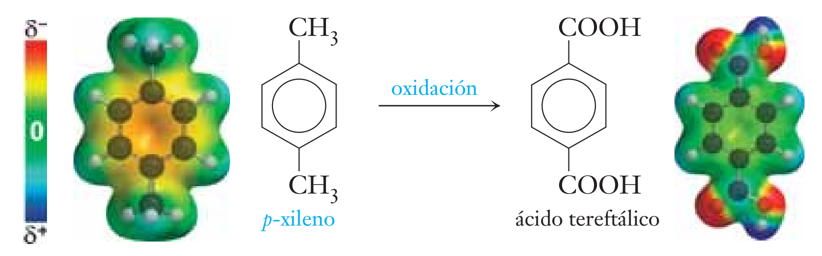
Los hidrocarburos aromáticos no sustituidos (consulte las secciones 23.5 y 23.6) son bastante resistentes a la oxidación mediante agentes químicos oxidantes. Las reacciones de los agentes oxidantes fuertes con alquilbencenos ejemplifican la estabilidad del sistema del anillo de benceno.

Calentar el tolueno con una solución básica $KMnO_4$ da como resultado rendimiento de casi el 100% de ácido benzoico. El anillo mismo permanece intacto; únicamente se oxida la porción no aromática de la molécula.

$$C_6H_5-CH_3 \xrightarrow[(2)\ HCl(ac)]{(1)\ calor,\ OH^-,\ KMnO_4} C_6H_5-COOH$$

tolueno ácido benzoico

Dos grupos alquilos como estos en un anillo aromático se oxidan y producen un ácido diprótico, como ilustra el siguiente ejemplo.



El ácido tereftálico se emplea para fabricar poliésteres, una clase importante de polímeros (consulte la sección 23.19).

Combustión de compuestos orgánicos

Las reacciones de oxidación de compuestos orgánicos más extremas se producen cuando arden en presencia de O_2. Dichas *reacciones de combustión* (consulte la sección 5.9) son altamente exotérmicas. Cuando la combustión completa se produce en exceso de O_2, los productos son CO_2 y H_2O. Ejemplos de combustiones de alcanos son:

$$CH_4(g) + 2O_2(g) \longrightarrow CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \quad \Delta H^0 = -891 \text{ kJ/mol de rxn}$$
$$2C_8H_{18}(\ell) + 25O_2(g) \longrightarrow 16CO_2(g) + 18H_2O(\ell) \quad \Delta H^0 = -1.090 \times 10^4 \text{ kJ/mol de rxn}$$

▶ Recuerde que ΔH^0 es negativa en un proceso exotérmico.

El **calor de combustión** es la cantidad de energía *liberada* por mol de la sustancia que ardió. *Por convención*, los calores de combustión tienen asignados valores positivos (tabla 24.3) y son, por lo tanto, de igual magnitud, pero de signo contrario, que los valores de ΔH^0 de las reacciones de combustión. La combustión de hidrocarburos produce grandes cantidades de los gases CO_2 y H_2O, además de grandes cantidades de calor. La rápida formación y expansión de estos gases a temperatura y presión altas impulsan los pistones o las aspas de las turbinas en motores de combustión interna.

En ausencia de oxígeno suficiente, se produce combustión parcial de los hidrocarburos. Los productos pueden ser monóxido de carbono (un gas muy venenoso) o carbono (el cual se deposita sobre las bujías de encendido, en la cabeza del cilindro y en los pistones de los motores de automóviles).

Tabla 24.3 Calor de combustión de algunos alcanos

Hidrocarburo		Calor de combustión kJ/mol	Calor de combustión J/g
metano	CH_4	891	55.7
propano	C_3H_8	2220	50.5
pentano	C_5H_{12}	3507	48.7
octano	C_8H_{18}	5450	47.8
decano	$C_{10}H_{22}$	6737	47.4
etanol*	C_2H_5OH	1372	29.8

*No es un alcano, pero se añade a menudo a los combustibles automóviles; se incluye aquí para comparar.

© Charles D. Winters

El acetileno se produce mediante la adición lenta de agua al carburo de calcio.

$$CaC_2(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow HC{\equiv}CH(g) + Ca(OH)_2(s)$$

La combustión del acetileno emite la luz en un tipo de linterna de cabeza que utilizan los mineros y los exploradores de cuevas.

© Charles Steele

El hexano, C_6H_{14}, un alcano, arde limpiamente en el aire para dar CO_2 y H_2O (*arriba*). El 1-hexeno, C_6H_{12}, un alqueno, arde con una flama que contiene hollín (*en medio*). Al quemar *o*-xileno, un hidrocarburo aromático, se producen grandes cantidades de hollín (*abajo*).

Los motores de los automóviles modernos utilizan sensores y chips de microcomputadoras para controlar el suministro de aire y para optimizar la proporción combustible/O_2. Las reacciones del metano con oxígeno insuficiente son:

$$2CH_4 + 3O_2 \longrightarrow 2CO + 4H_2O \qquad \text{y} \qquad CH_4 + O_2 \longrightarrow C + 2H_2O$$

Todos los hidrocarburos experimentan reacciones similares.

Los alquenos, así como los alcanos, arden en *exceso* de oxígeno para producir dióxido de carbono y agua en reacciones exotérmicas.

$$CH_2{=}CH_2(g) + 3O_2\,(g, \text{en exceso}) \longrightarrow 2CO_2(g) + 2H_2O(\ell) \qquad \Delta H^0 = -1387 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Cuando un alqueno (o cualquier otro compuesto orgánico insaturado) arde en el aire, se observa una llama luminosa de color amarillo y se forma una cantidad considerable de hollín (carbón no quemado). Esta reacción proporciona una prueba cualitativa para la insaturación. Los hidrocarburos saturados se queman en el aire sin que se formen cantidades importantes de hollín.

Las lámparas de acetileno están cargadas con carburo de calcio. Al agregar agua lentamente se produce acetileno, el cual arde en el momento de producirse. El acetileno se utiliza también en el soplete de oxiacetileno para soldar y cortar metales. Cuando el acetileno arde con el oxígeno, la llama alcanza temperaturas de aproximadamente 3000 °C.

Al igual que otros hidrocarburos, la *combustión completa* de los hidrocarburos aromáticos, como el benceno, libera grandes cantidades de energía.

$$2C_6H_6(\ell) + 15O_2(g) \longrightarrow 12CO_2(g) + 6H_2O(\ell) \qquad \Delta H^0 = -6548 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Debido a que son tan insaturados, los hidrocarburos aromáticos arden *en el aire* con una llama de color amarillo y llena de hollín.

24.6 Formación de derivados de ácidos carboxílicos

Los derivados de los ácidos carboxílicos que se presentaron en la sección 23.14 pueden formarse mediante la *sustitución* de otro grupo en lugar del —OH en el grupo carboxilo. Los haluros de acilo (haluros de ácido) se preparan habitualmente al tratar ácidos con PCl_3, PCl_5 o $SOCl_2$ (cloruro de tionilo). En términos generales, la reacción de los ácidos con PCl_5 puede representarse como:

$$\underset{\text{ácido}}{R{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{pentacloruro de fósforo}}{PCl_5} \longrightarrow \underset{\text{un cloruro de acilo (un cloruro de ácido)}}{R{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}Cl} + HCl(g) + \underset{\text{oxicloruro de fósforo}}{POCl_3}$$

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}OH} + PCl_5 \longrightarrow \underset{\text{cloruro de acetilo}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}Cl} + HCl(g) + POCl_3$$

Los haluros de acilo son mucho más reactivos que sus ácidos precursores. Por consiguiente, a menudo se utilizan en las reacciones para introducir un grupo acilo en otra molécula.

Cuando un ácido orgánico se calienta con un alcohol, se establece un equilibrio con el *éster* resultante y el agua. La reacción es catalizada por pequeñas cantidades de ácidos inorgánicos fuertes, como unas pocas gotas de H_2SO_4 concentrado.

$$\underset{\text{ácido acético}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}OH} + \underset{\text{alcohol etílico}}{CH_3CH_2{-}OH} \xrightleftharpoons{H^+,\ \text{calor}} \underset{\text{acetato de etilo, un éster}}{CH_3{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}{-}O{-}CH_2CH_3} + H_2O$$

En términos generales, la reacción de un ácido orgánico y un alcohol puede representarse como:

$$\underset{\text{ácido}}{R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-OH} + \underset{\text{alcohol}}{R'-O-H} \rightleftharpoons \underset{\text{éster}}{R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-R'} + H_2O$$

▶ Muchos experimentos han demostrado de manera concluyente que el grupo OH del ácido y el H del alcohol son los átomos que forman la molécula del agua.

(R y R′ pueden ser el mismo o diferentes grupos.)

Las reacciones entre ácidos y alcoholes son por lo general bastante lentas y requieren calentamiento prolongado (reflujo). Sin embargo, las reacciones entre la mayoría de los haluros de acilo y la mayoría de los alcoholes se producen muy rápidamente y no requieren la presencia de un catalizador ácido.

$$\underset{\text{cloruro de acetilo}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl} + \underset{\text{alcohol etílico}}{CH_3CH_2-O-H} \longrightarrow \underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3} + HCl$$

δ+ 0 δ−

Las amidas por lo general *no* se preparan mediante la reacción de una amina con un ácido orgánico. Los haluros de acilo reaccionan fácilmente con las aminas primarias y secundarias para producir amidas. La reacción de un haluro de acilo con una amina primaria o secundaria produce una amida y una sal de la amina.

$$\underset{\substack{\text{cloruro de acetilo}\\\text{(un haluro de acilo)}}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-Cl} + \underset{\substack{\text{metilamina}\\\text{(una amina primaria)}}}{2CH_3NH_2} \longrightarrow \underset{\substack{N\text{-metilacetamida}\\\text{(una amida)}}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-N(H)(CH_3)} + \underset{\substack{\text{cloruro de}\\\text{metilamonio (una sal)}}}{[CH_3NH_3^+\ Cl^-]}$$

▶ En esta preparación, la mitad de la amina se convierte en una amida y la otra mitad se convierte en sal.

24.7 Hidrólisis de ésteres

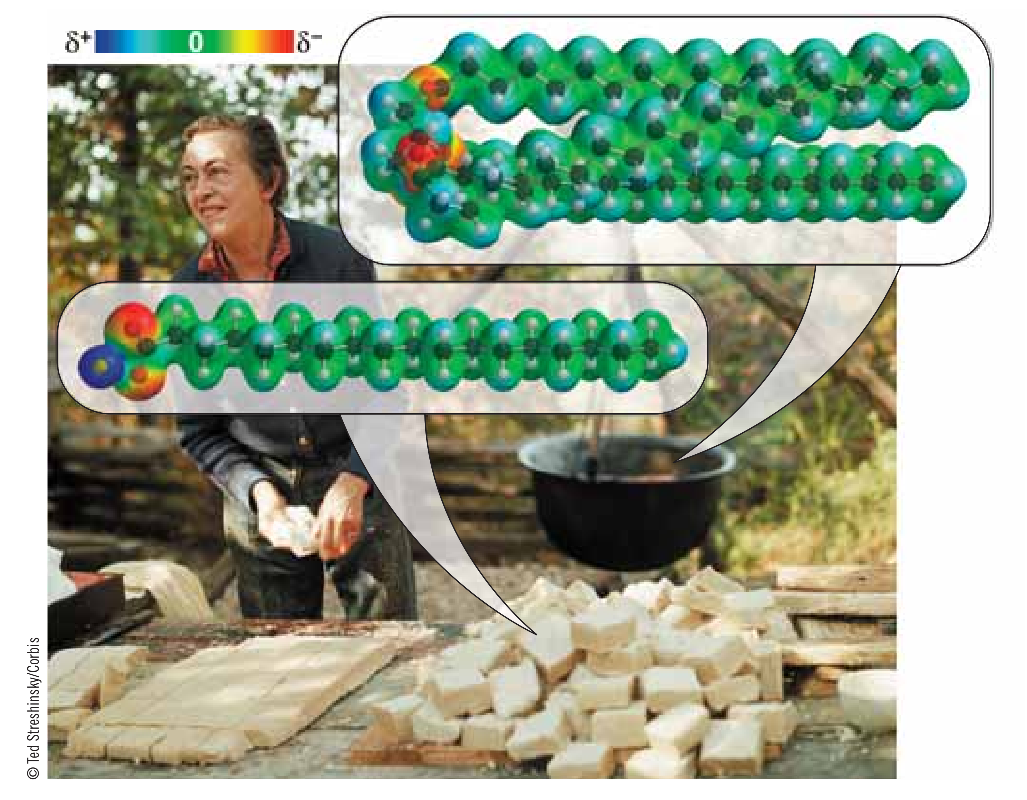
Debido a que la mayoría de los ésteres no son muy reactivos, se requieren reactivos fuertes para sus reacciones. Los ésteres pueden hidrolizarse mediante reflujo con soluciones de bases fuertes.

$$\underset{\text{acetato de etilo}}{CH_3-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-CH_2CH_3} + NaOH \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{acetato de sodio}}{\left[CH_3\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^-\quad Na^+\right]} + \underset{\text{etanol}}{CH_3CH_2OH}$$

La hidrólisis de los ésteres en presencia de bases fuertes se denomina **saponificación** (fabricación de jabón).

En términos generales, la hidrólisis de los ésteres puede representarse como:

$$\underset{\text{éster}}{R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O-R'} + NaOH \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{sal de un ácido}}{\left[R-\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}-O^-\quad Na^+\right]} + \underset{\text{alcohol}}{R'OH}$$



El jabón puede fabricarse hirviendo grasa animal (triestearato de glicerilo) con una solución alcalina obtenida a partir de cenizas de madera dura. El jabón resultante puede extraerse mediante la adición de cloruro de sodio, aprovechando el hecho de que el jabón (que contiene estearato de sodio) es menos soluble en una solución de sal que en el agua.

Al igual que otros ésteres, las grasas y los aceites (consulte la sección 23.14) pueden hidrolizarse en una solución fuertemente básica para producir sales de ácidos y glicerol, un alcohol trihídrico. Las sales metálicas alcalinas resultantes (comúnmente de sodio o potasio) de ácidos grasos de cadena larga son **jabones**. En la sección 14.18 describimos la acción limpiadora de jabones y detergentes.

$$\begin{array}{l} H_2C-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}CH_3 \\ \quad | \\ HC-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}CH_3 \\ \quad | \\ H_2C-O-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-(CH_2)_{16}CH_3 \end{array} + 3NaOH \xrightarrow[H_2O]{\text{calor}} 3\left[CH_3(CH_2)_{16}\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-O^- \quad Na^+\right] + \begin{array}{l} H_2C-OH \\ \quad | \\ HC-OH \\ \quad | \\ H_2C-OH \end{array}$$

triestearato de glicerilo (una grasa) — estearato de sodio (un jabón) — glicerol (glicerina)

Biopolímeros

Al estudiar las moléculas y los iones en organismos vivos, como los seres humanos, aprendemos que están involucradas sustancias con una amplia gama de tamaños y complejidades. Éstas incluyen moléculas pequeñas e iones como los iones sodio, los metales, las cetonas, los alcoholes y los ácidos carboxílicos. Los esteroides, las hormonas, las vitaminas, las grasas y los aceites son un poco más grandes. A medida que sigamos avanzando en la escala de tamaños de las sustancias

presentes en los sistemas vivos nos encontraremos con los polímeros mamut (biopolímeros o polímeros que se encuentran en los sistemas biológicos). Los conceptos discutidos en los primeros 23 capítulos y la primera mitad de este capítulo pueden aplicarse a las moléculas y los iones grandes, así como a los pequeños. En las siguientes secciones, veremos brevemente las tres clases de biopolímeros (carbohidratos, proteínas y ácidos nucleicos), teniendo en cuenta que casi todos los conceptos químicos utilizados en estas discusiones se presentaron con anterioridad en este texto.

24.8 Carbohidratos

Los carbohidratos tienen la fórmula general $C_n(H_2O)_m$, de ahí el nombre de hidratos de carbono o, más comúnmente, carbohidratos. Los **monosacáridos**, o azúcares simples, son los monómeros a partir de los cuales se construyen los carbohidratos más complejos. Los azúcares simples más importantes contienen ya sea cinco o seis átomos de carbono. Los monosacáridos que contienen un grupo aldehído se denominan **aldosas** y los que contienen un grupo cetona se denominan **cetosas**. El monosacárido natural más comúnmente encontrado es la D-glucosa, $C_6H_{12}O_6$, también conocida como la dextrosa o azúcar sanguínea. La figura 24.10a muestra la glucosa tal como se escribe a menudo para enfatizar su grupo funcional aldehído. Podemos ver en esta fórmula que los carbonos 2, 3, 4 y 5 de la glucosa están unidos cada uno a cuatro grupos *diferentes* y, por lo tanto, quirales. Cada monosacárido diferente tiene una disposición única de átomos en torno a sus átomos quirales. Algunos monosacáridos importantes se muestran en la tabla 24.4.

▶ La palabra *sacárido* proviene del latín *saccharum*, que significa "azúcar" o "dulce".

Además de su forma aldehído o cetona, los sacáridos también pueden existir en una forma cíclica. La figura 24.10 muestra la interconversión de la glucosa entre su forma lineal y su forma cíclica. La figura 24.10b muestra la molécula rotada en una conformación que lleva el grupo hidroxilo del carbono 5 cerca del carbono aldehído. En esta conformación, se produce una reacción

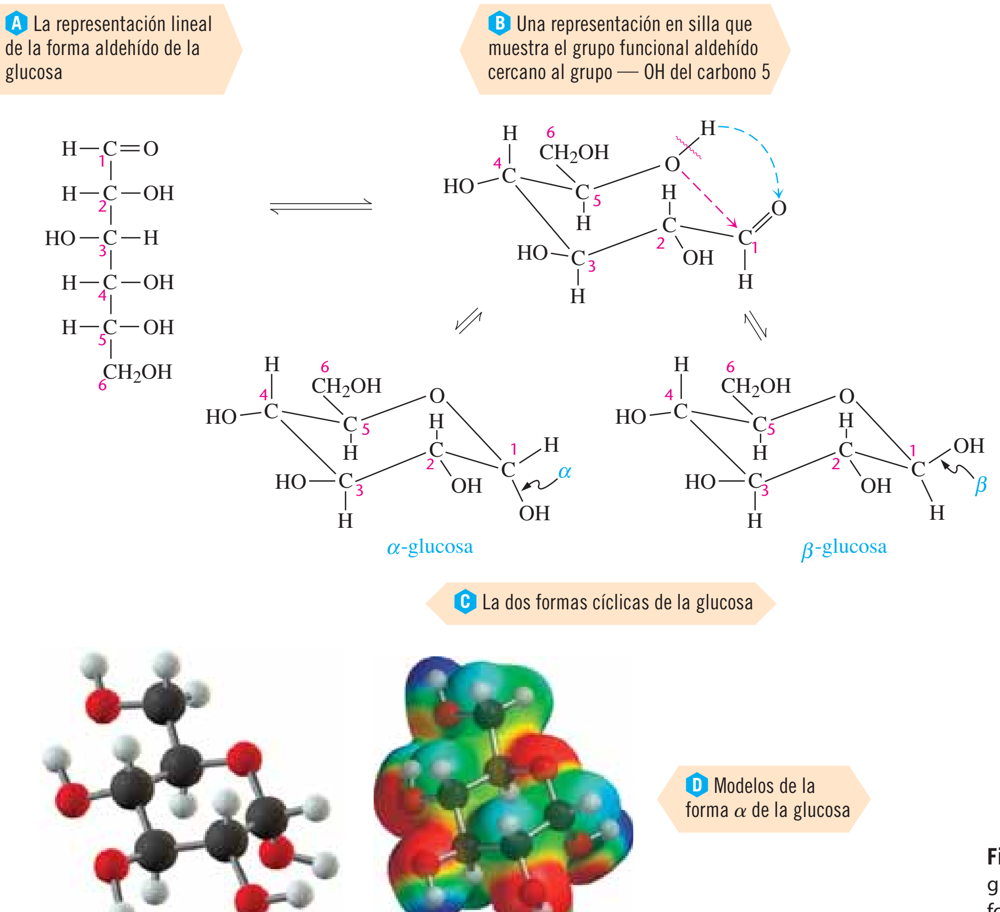


Figura 24.10 La ciclización de la glucosa para formar ya sea su forma cíclica α o la β.

Tabla 24.4 Algunos monosacáridos importantes

Monosacáridos con cinco átomos de carbono		
CHO H—C—OH H—C—OH H—C—OH CH_2OH ribosa	CHO HO—C—H H—C—OH H—C—OH CH_2OH arabinosa	CH_2OH C=O H—C—OH H—C—OH CH_2OH ribulosa

Monosacáridos con seis átomos de carbono			
CHO H—C—OH HO—C—H H—C—OH H—C—OH CH_2OH glucosa	CHO HO—C—H HO—C—H H—C—OH H—C—OH CH_2OH manosa	CHO H—C—OH HO—C—H HO—C—H H—C—OH CH_2OH galactosa	CH_2OH C=O HO—C—H H—C—OH H—C—OH CH_2OH fructosa

reversible en la que un hidrógeno se desplaza del grupo hidroxilo para el oxígeno del carbonilo y se forma un enlace éter entre los dos átomos de carbono (véase la figura 24.10c). Durante la formación del enlace éter, también se forma un anillo y un átomo de carbono se vuelve quiral. Este nuevo centro quiral puede existir como uno de los dos isómeros ópticos; los estereoisómeros resultantes se conocen como formas α- o β-.

La mayoría de los carbohidratos de origen natural contienen más de una unidad de monosacáridos. Los carbohidratos complejos se forman cuando dos o más monosacáridos se unen. Esta unión entre dos monosacáridos se produce mediante la eliminación de una molécula de agua y la formación de un enlace éter entre dos de las estructuras cíclicas, como se muestra en la figura 24.11. El enlace recién formado C — O que une los anillos se llama **enlace gliucosídico**. La figura 24.11 ilustra la unión de la α-glucosa y la β-fructosa para formar la sacarosa. La fructosa es un carbohidrato que contiene una cetona y que existe en la forma cíclica como se muestra. Un **disacárido** es una molécula compuesta de dos monosacáridos unidos por un enlace gliucosídico. La sacarosa es un disacárido; otros dos disacáridos, cada uno con unidades de glucosa solamente, se muestran en la figura 24.12. En dicha molécula, el enlace C — O — C

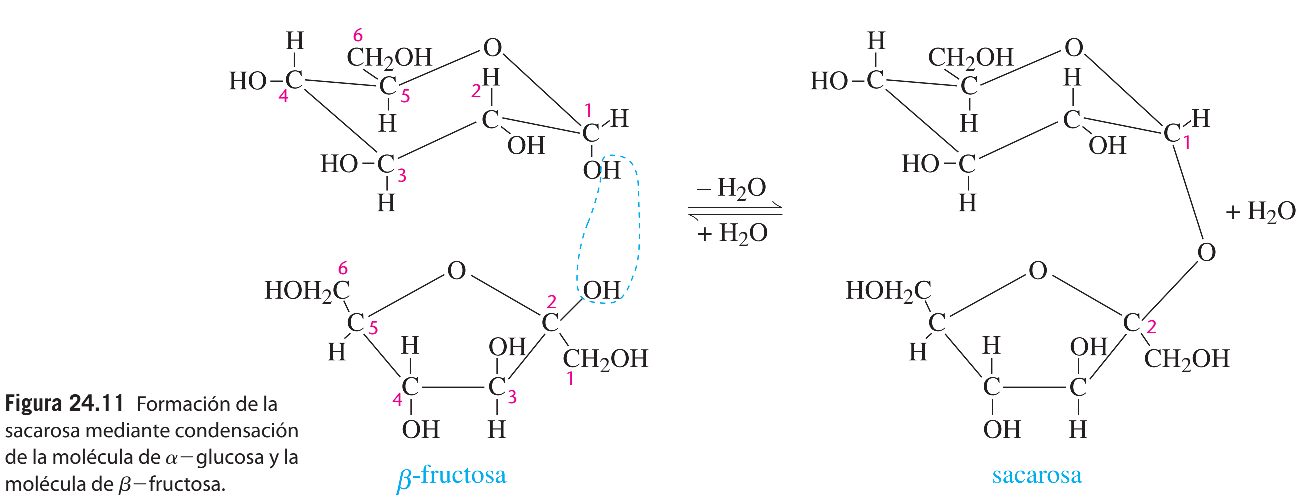


Figura 24.11 Formación de la sacarosa mediante condensación de la molécula de α−glucosa y la molécula de β−fructosa.

maltosa (forma α)

lactosa (forma β)

Figura 24.12 Dos disacáridos: maltosa y lactosa. Cada uno contiene dos unidades de monosacáridos. La maltosa tiene un enlace α-1,4 y la lactosa tiene un enlace β-1,4.

entre las unidades de monosacáridos involucra a los carbonos número 1 o 2 de un monosacárido y el carbono número 1, 4 o 6 del otro monosacárido. La disposición en torno al carbono número 1 o 2 es lo que se describe como el enlace α- o β-. Mediante el uso de estas notaciones, describimos que la maltosa consta de dos unidades de glucosa unidas por un enlace α-1,4. La lactosa tiene un enlace α-1,4. La tabla 24.5 enlista algunos de los azúcares comunes.

Un carbohidrato que contiene tres monosacáridos se llama **trisacárido**, y así sucesivamente. Los carbohidratos que contienen de cuatro a diez monosacáridos son llamados habitualmente con el término general **oligosacáridos**. Los carbohidratos que contienen números todavía mayores de unidades de monosacáridos se llaman **polisacáridos**.

La amilosa, un tipo de almidón que se encuentra en las plantas, es un polisacárido. Está compuesto de una combinación lineal de varias miles de unidades de glucosa unidas por enlaces α-1,4. En nuestros cuerpos, almacenamos la glucosa en una forma conocida como la amilopectina, o glucógeno. El glucógeno es similar a la amilosa; puede contener hasta 100 000 monómeros de glucosa con la mayoría de ellos unidos a través de un enlace α-1,4. A diferencia de la amilosa, el glucógeno contiene ramas ocasionales a través de enlaces α-1,6. En la figura 24.13, cada esfera representa una unidad de glucosa. Todos los enlaces son α-1,4, excepto donde se produce la ramificación; la ramificación utiliza un enlace α-1,6. Nuestro sistema digestivo contiene enzimas (consulte las secciones 16.9 y 24.9) que pueden romper este biopolímero, el glucógeno, en sus unidades monoméricas de glucosa, cuando necesitamos energía para impulsar otros procesos biológicos.

▶ El glucógeno es el principal almacén de energía a corto plazo en muchas células animales.

La celulosa, el biopolímero estructural que se encuentra en las plantas, contiene el enlace β-1,4 de unidades de glucosa. Nuestro sistema digestivo es incapaz de romper el enlace β-1,4, por lo que nosotros no podemos utilizar la celulosa como fuente de glucosa almacenada. Algunos animales, como las termitas y el ganado, son capaces de digerir la celulosa.

Tabla 24.5 Dulzura de los azúcares comunes en comparación con la sacarosa

Sustancia	Dulzura en comparación con la sacarosa
lactosa (azúcar de la leche, un disacárido)	0.16
galactosa (un monosacárido del azúcar de la leche)	0.32
maltosa (un disacárido utilizado en la producción de cerveza)	0.33
glucosa (dextrosa, un monosacárido común)	0.74
sacarosa (azúcar de mesa, un disacárido)	1.00
fructosa (azúcar de la fruta, un monosacárido)	1.74

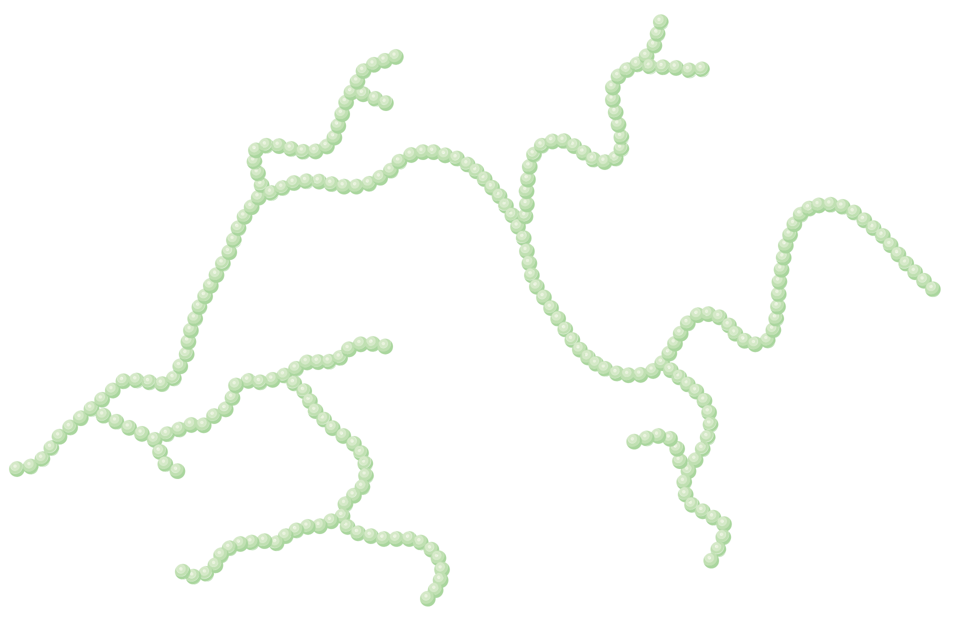


Figura 24.13 Una porción pequeña de la amilopectina o glucógeno (un biopolímero).

© Joseph Calev/Shutterstock.com

© William E. Weber/Visuals Unlimited

Las bacterias en el tracto digestivo de las termitas y el ganado producen una enzima que les permite digerir la celulosa de la madera y el pasto.

24.9 Polipéptidos y proteínas

Dos aminoácidos pueden reaccionar para formar un enlace amida (consulte la sección 23.19). Los compuestos que se forman mediante la unión de pocos aminoácidos se llaman **péptidos**, y el enlace amida que une a los monómeros de aminoácidos se llama **enlace peptídico**.

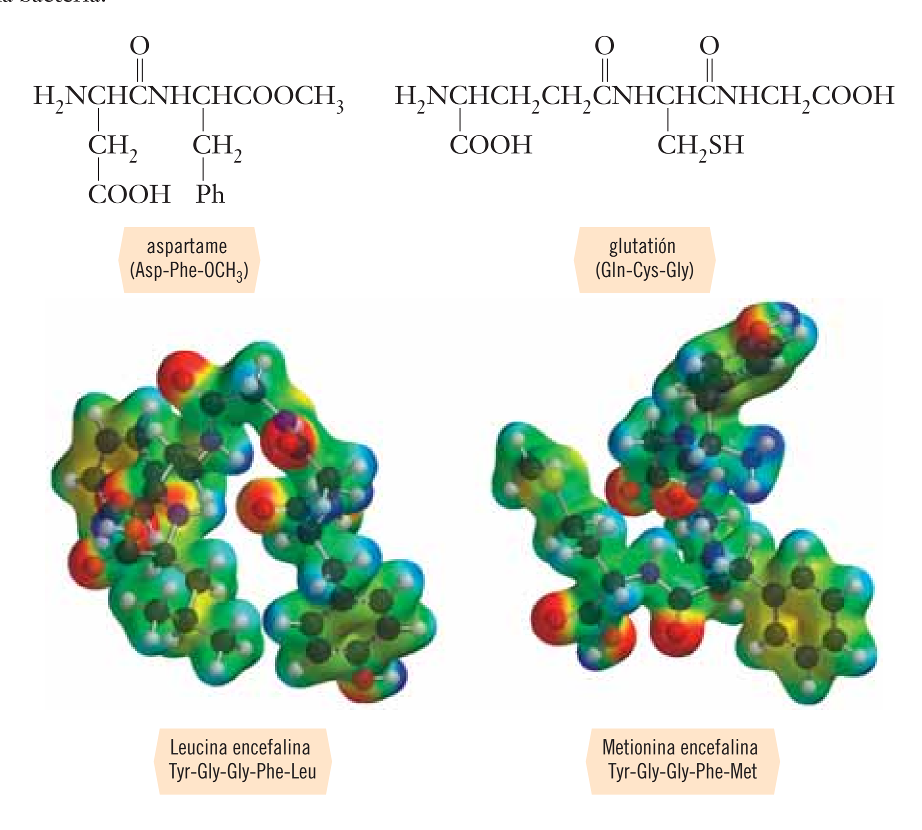
enlace peptídico

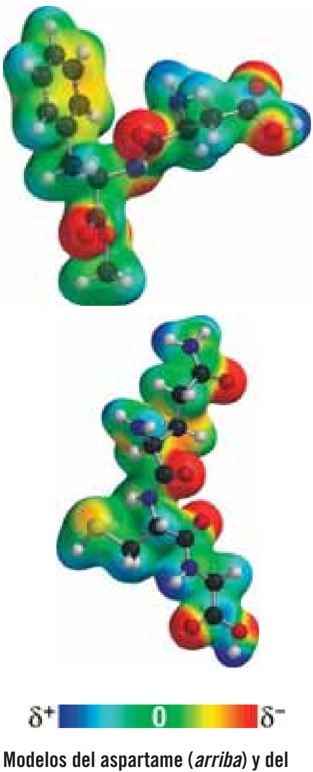
$$\mathrm{H{-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}OH + H{-}N(H){-}C(H)(R'){-}C(=O){-}OH \longrightarrow H{-}N(H){-}C(H)(R){-}C(=O){-}N(H){-}C(H)(R'){-}C(=O){-}OH + H_2O}$$

Los prefijos di-, tri- y los que siguen se utilizan para indicar el número de monómeros de aminoácidos que se unen para formar el péptido. El péptido que se indica en la ecuación anterior es un **dipéptido**.

Veinte α-aminoácidos diferentes (consulte la sección 23.13) se encuentran distribuidos ampliamente en la naturaleza. Cada aminoácido se abrevia comúnmente con tres letras. Estos ácidos difieren en los grupos R unidos al carbono α (el carbono adyacente al grupo —COOH). Diferencias en los grupos R conducen a diferencias en las propiedades de los α-aminoácidos. Los aminoácidos se clasifican por lo general por medio de sus grupos R, o cadenas laterales, de acuerdo con dos criterios. La primera clasificación depende de si los grupos R son polares o no polares; la segunda describe si el grupo R contiene un grupo ácido o básico. Los 20 aminoácidos comunes se muestran, de acuerdo con estas clasificaciones, en la tabla 24.6.

Se sabe que muchos péptidos pequeños tienen importancia fisiológica. El aspartame, un edulcorante artificial común, es un dipéptido. El glutatión, un tripéptido, actúa como un agente de eliminación de agentes oxidantes dañinos considerados como causantes de cáncer. Las encefalinas, que son analgésicos (que alivian el dolor) que se producen de manera natural en el cerebro, son pentapéptidos. Los antibióticos gramicidina-S y tirocidina-A son decapéptidos cíclicos (es decir, que contienen diez aminoácidos unidos en un anillo por enlaces peptídicos) producidos por una bacteria.





Modelos del aspartame (*arriba*) y del glutatión (*abajo*).

Una **proteína** es un biopolímero, con una masa molecular típicamente de 5000 g/mol o mayor, que consiste en una o más cadenas polipeptídicas. Los α-aminoácidos presentes en casi todas las proteínas son el isómero óptico L.

▶ Algunos organismos como las bacterias también producen aminoácidos D.

Una **enzima** es una proteína que cataliza una reacción biológica.

Cada proteína se compone de una o más cadenas de polipéptidos con una secuencia única de aminoácidos. El orden de estos monómeros se denomina **estructura primaria** de la proteína. Todas las interacciones posibles entre los diferentes aminoácidos en la cadena polipeptídica hacen que cada molécula de proteína adopte una forma característica, por lo general en función de su ambiente. La *estructura secundaria* de una proteína es la disposición en el espacio de la cadena principal del polipéptido, sin tomar en cuenta las conformaciones de las cadenas

Tabla 24.6 Los 20 aminoácidos que comúnmente se encuentran en las proteínas

Grupos R no polares			
alanina (Ala)	$CH_3CHCOOH$ NH_2	fenilalanina (Phe)	—$CH_2CHCOOH$ NH_2
glicina (Gly)	$HCHCOOH$ NH_2	prolina (Pro)	N—COOH H
isoleucina (Ile)	CH_3 $CH_3CH_2CHCHCOOH$ NH_2	triptófano (Trp)	$CH_2CHCOOH$ NH_2 N H
leucina (Leu)	$(CH_3)_2CHCH_2CHCOOH$ NH_2		
metionina (Met)	$CH_3SCH_2CH_2CHCOOH$ NH_2	valina (Val)	$(CH_3)_2CHCHCOOH$ NH_2
Grupos R neutrales polares			
asparagina (Asn)	O ‖ $H_2NCCH_2CHCOOH$ NH_2	glutamina (Gln)	$HOCH_2CHCOOH$ NH_2
serina (Ser)	O ‖ $H_2NCCH_2CH_2CHCOOH$ NH_2	treonina (Thr)	OH $CH_3CHCHCOOH$ NH_2
Grupos R polares ácidos		**Grupos R polares básicos**	
ácido aspártico (Asp)	$HOOCCH_2CHCOOH$ NH_2	arginina (Arg)	NH ‖ $H_2NCNHCH_2CH_2CH_2CHCOOH$ NH_2
ácido glutámico (Glu)	$HOOCCH_2CH_2CHCOOH$ NH_2		
cisteína (Cys)	$HSCH_2CHCOOH$ NH_2	histidina (His)	N N—$CH_2CHCOOH$ H NH_2
tirosina (Tyr)	HO—⬡—$CH_2CHCOOH$ NH_2	lisina (Lys)	$H_2NCH_2CH_2CH_2CH_2CHCOOH$ NH_2

laterales (grupos R). La mioglobina es la proteína que almacena oxígeno en los músculos. Su secuencia de aminoácidos (estructura primaria) y una representación tridimensional de su estructura secundaria se muestran en la figura 24.14. La *estructura terciaria* de una proteína describe la forma general de la proteína, incluyendo las cadenas laterales y cualquier otro componente no peptídico de la proteína. La mioglobina es conocida como una proteína globular. Algunas proteínas se componen de múltiples unidades polipeptídicas llamadas *subunidades*. Estas subunidades se mantienen unidas entre sí mediante interacciones no covalentes, como los puentes de hidrógeno, las interacciones dipolo-dipolo o las atracciones iónicas para formar la *estructura cuaternaria* de la proteína.

Val-Leu-Ser-Glu-Gly-Glu-Trp-Gln-Leu-Val-Leu-His-Val-Trp-Ala-Lys-Val-
Glu-Ala-Asp-Val-Ala-Gly-His-Gly-Gln-Asp-Ile-Leu-Ile-Arg-Leu-Phe-Lys-
Ser-His-Pro-Glu-Thr-Leu-Glu-Lys-Phe-Asp-Arg-Phe-Lys-His-Leu-Lys-
Thr-Glu-Ala-Glu-Met-Lys-Ala-Ser-Glu-Asp-Leu-Lys-Lys-His-Gly-Val-Thr-
Val-Leu-Thr-Ala-Leu-Gly-Ala-Ile-Leu-Lys-Lys-Lys-Gly-His-His-Glu-Ala-
Glu-Leu-Lys-Pro-Leu-Ala-Gln-Ser-His-Ala-Thr-Lys-His-Lys-Ile-Pro-Ile-Lys-
Tyr-Leu-Glu-Phe-Ile-Ser-Glu-Ala-Ile-Ile-His-Val-Leu-His-Ser-Arg-His-
Pro-Gly-Asn-Phe-Gly-Ala-Asp-Ala-Gln-Gly-Ala-Met-Asn-Lys-Ala-Leu-
Glu-Leu-Phe-Arg-Lys-Asp-Ile-Ala-Ala-Lys-Tyr-Lys-Glu-Leu-Gly-Tyr-Gln-Gly

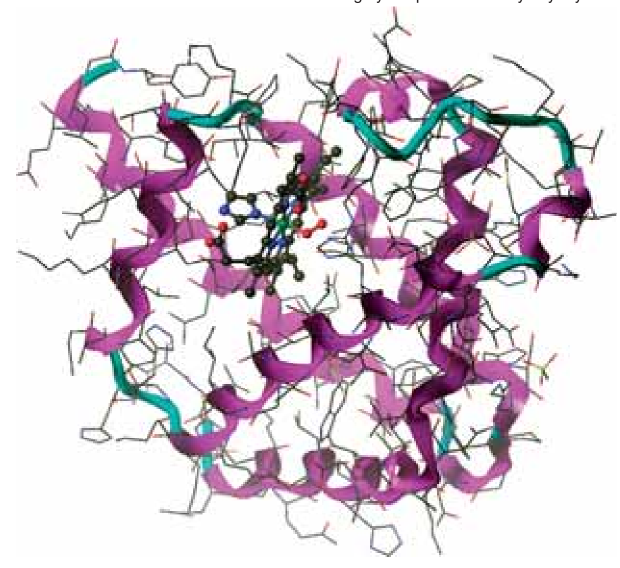
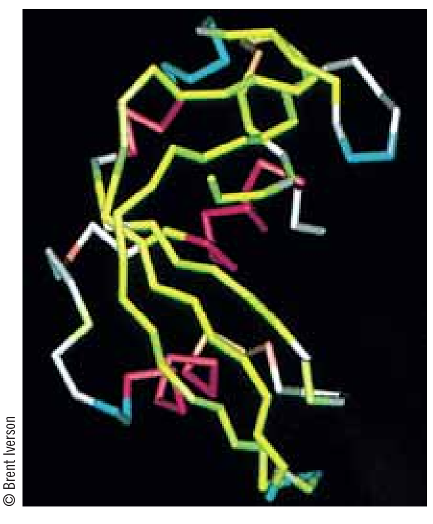


Figura 24.14 La secuencia de aminoácidos y la representación tridimensional de la mioglobina, la proteína que almacena oxígeno en los músculos.

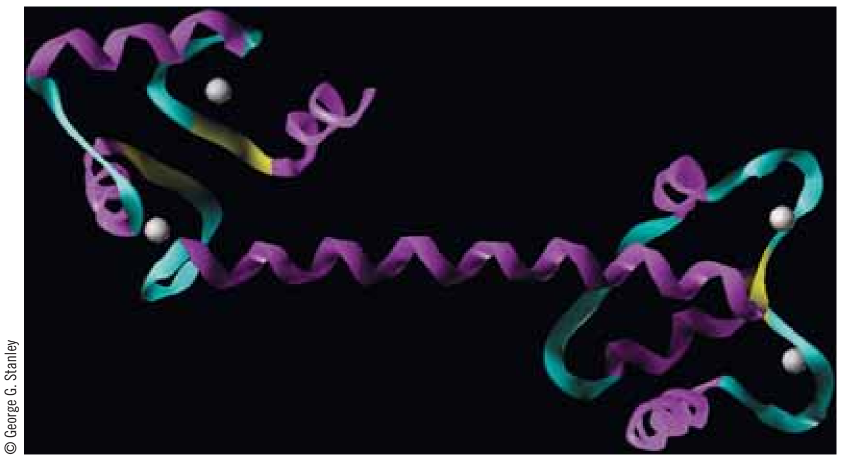
Los patrones de plegamiento y enrollado de una proteína a menudo afectan su actividad biológica, por ejemplo, su eficacia como enzima. El calor y el ambiente iónico pueden alterar el patrón de plegamiento y enrollado, lo que ocasiona que la enzima o proteína se vuelvan inactivas, o *desnaturalizadas*.

Las proteínas constituyen más del 50% del peso seco de animales y bacterias. Llevan a cabo muchas funciones importantes en los organismos vivos, algunas de las cuales se indican en la tabla 24.7. Cada proteína lleva a cabo una función bioquímica específica. Cada una es un polipéptido con una *secuencia* de aminoácidos única. La secuencia de aminoácidos de una proteína determina exactamente cómo se pliega en una conformación tridimensional y la manera en que lleva a cabo su tarea bioquímica con precisión.



© Brent Iverson

Modelo de una cadena peptídica de la proteína ribonucleasa A. En esta representación, los aminoácidos que forman la cadena principal se muestran como bastones. Los diferentes colores representan las regiones dentro de los patrones de plegamiento y enrollado.



© George G. Stanley

Un modelo de "listón" de la proteína calmodulina. En este tipo de modelo, el listón representa la cadena polipeptídica. Esta proteína está coordinada con iones Ca^{2+} (esferas blancas) y ayuda a transportarlos en sistemas vivos.

Tabla 24.7 Algunas funciones de las proteínas

Ejemplo	Función
Enzimas	
amilasa	convierte el almidón en glucosa
ADN polimerasa I	repara la molécula de ADN
transaminasa	transfiere grupos amina de un aminoácido a otro
Proteínas estructurales	
proteínas de la cápside viral	cubierta externa de los virus
queratina	pelo, uñas, cuernos, pezuñas
colágeno	tendones, cartílagos
Hormonas	
insulina, glucagón	regulan el metabolismo de la glucosa
oxitocina	regula la producción de leche en los mamíferos hembra
vasopresina	aumenta la retención de agua en el riñón
Proteínas contráctiles	
actina	filamentos delgados contráctiles en el músculo
miosina	filamentos gruesos en el músculo
Proteínas de almacenamiento	
caseína	una proteína nutritiva de la leche
ferritina	almacena hierro en el bazo y en la yema del huevo
Proteínas de transporte	
hemoglobina	transporta O_2 en la sangre
mioglobina	transporta O_2 en el músculo
albúmina sérica	transporta ácidos grasos en la sangre
citocromo *c*	transfiere electrones
Proteínas inmunológicas	
γ-globulinas	forman complejos con proteínas exógenas
Toxinas	
neurotoxina	bloquea la función nerviosa en el veneno de cobra
ricina	toxina nerviosa de las semillas del ricino (la sustancia más tóxica que se conoce: 0.000005 g son fatales para los seres humanos)

24.10 Ácidos nucleicos

Hemos visto que los polisacáridos son polímeros compuestos por un solo tipo de monómero (carbohidratos), así como las proteínas (aminoácidos). El tercer tipo de biopolímero es más complejo. Los ácidos nucleicos utilizan tres tipos muy diferentes de monómeros: el grupo fosfato, una de dos unidades de carbohidratos simples (*ribosa* o *desoxirribosa*) y bases orgánicas selectas (figura 24.15). Un segmento típico del polímero resultante se muestra en la figura 24.16.

Hay dos tipos de ácidos nucleicos: el **ácido ribonucleico (ARN)** y el **ácido desoxirribonucleico (ADN)**. Estos difieren en el carbohidrato que contienen. Los dos carbohidratos en los ácidos nucleicos son **ribosa** (contenida en el ARN) y 2-desoxirribosa (contenida en el ADN); estos carbohidratos difieren en la presencia o ausencia de un átomo de oxígeno en el carbono 2.

QUÍMICA APLICADA

Los popotillos para beber de las células

Las proteínas, enzimas y otras estructuras biológicas son lo suficientemente pequeñas para ser consideradas grandes moléculas. Sin embargo, son responsables de llevar a cabo tareas físicas del cuerpo como el transporte de nutrientes y desechos, y sirven como barreras en las paredes de los órganos. ¿De qué manera sustancias químicas importantes como el agua y los iones metálicos son trasladados de un lugar a otro dentro del cuerpo? El premio Nobel de Química 2003 fue otorgado a dos científicos que nos están ayudando a comprender cómo estos materiales entran y salen de las células.

Las membranas celulares están compuestas por proteínas (moléculas grandes con forma de cadena construidas con unidades repetidas de aminoácidos). Estas proteínas son predominantemente lipofílicas (repelentes a especies polares), lo cual evita que el contenido de la célula se fugue a través de la membrana y se mezcle con el medio ambiente circundante. Las complejas estructuras de las moléculas de proteínas les permite autoorganizarse en estructuras tridimensionales. Dentro de estas estructuras, las zonas de polaridad relativamente alta (como los grupos de enlaces entre el carbono y el oxígeno o los grupos R con cargas) pueden funcionar como "canales" para el paso de pequeñas moléculas polares e iones.

El doctor Peter Agre estudió los canales membranales que permiten que el agua entre y salga de las células sin admitir iones H_3O^+. Las células necesitan agua para regular su volumen y presión osmótica. Sin embargo, debido a que las células almacenan energía mediante el mantenimiento de una diferencia de cargas de su entorno, la pérdida de protones, en forma de H_3O^+, a través del canal debe evitarse.

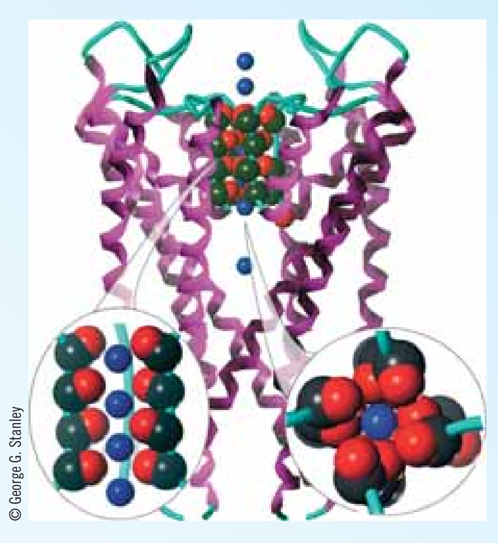
Agre aisló una supuesta proteína del canal de agua y demostró su función con un sencillo experimento: lo introdujo en células de prueba que luego fueron sumergidas en soluciones acuosas, lo que las forzó a absorber agua y a romperse. Los análisis cristalográficos de rayos X de esta proteína revelaron la lógica detrás de la selectividad del canal de agua. A medida que las moléculas de H_2O y los iones H_3O^+ viajan por el canal, se encuentran con una zona estrecha, donde las unidades de aminoácidos de la proteína están en una particular cercanía estrecha. Esa "puerta" de 2.8 Å de ancho es lo suficientemente pequeña para que sólo las moléculas de agua quepan a través de ella. Dos de las unidades de aminoácidos localizadas en las cercanías tienen grupos R que contienen cargas positivas, por lo que la repulsión electrostática también ayuda a bloquear el paso de H_3O^+. Las proteínas que contienen canales de agua se llaman *acuaporinas*; su mal funcionamiento se ha relacionado con la retención de líquidos, deshidratación, diabetes y enfermedades renales.

El transporte de iones metálicos en la célula es biológicamente importante porque nuestros sistemas muscular y nervioso están regulados por especies con carga. Las células utilizan los canales membranales para extraer los iones potasio de manera selectiva de ambientes que contienen tanto K^+ como Na^+. Debido a que el ion K^+ tiene un *mayor tamaño* que el ion Na^+, este proceso no puede lograrse simplemente restringiendo el diámetro del canal. El doctor Roderick MacKinnon demostró que la selectividad del potasio surge de una interacción preferencial entre el catión potasio y los átomos de los aminoácidos de las proteínas que componen las paredes del canal.

Los iones K^+ y Na^+ entran en un principio al canal iónico como especies solvatadas, cubiertos por una capa de moléculas de H_2O. Sin embargo, tarde o temprano deben deshacerse del agua para pasar a través de los estrechos anillos de átomos de oxígeno de los aminoácidos que sobresalen de las paredes del canal. La distancia entre el ión K^+ descubierto y los átomos de oxígeno es similar a la distancia entre el K^+ y los átomos de oxígeno de su capa de solvatación. De este modo, el ion potasio puede deshacerse de su capa de agua e internarse en los anillos con un bajo precio energético (véase la figura que acompaña el texto). Por el contrario, el ion Na^+ más pequeño no puede "alcanzar" completamente todos los oxígenos en el anillo del canal para enlazarse a ellos; la barrera energética para la desolvatación es mayor y el ion Na^+ es excluido.

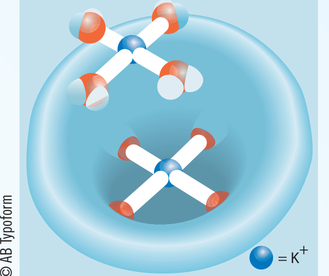
El cuerpo humano es, sin duda, el reactor químico más sofisticado del mundo. Es entretenido contemplar el hábil uso de las herramientas de nuestras células —popotillos moleculares para beber y cintas métricas atómicas— para mantener nuestro interior bien abastecido con grapas nutricionales.

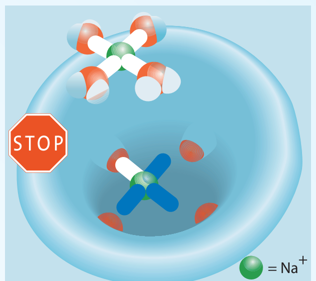
Lisa Saunders Baugh



© George G. Stanley

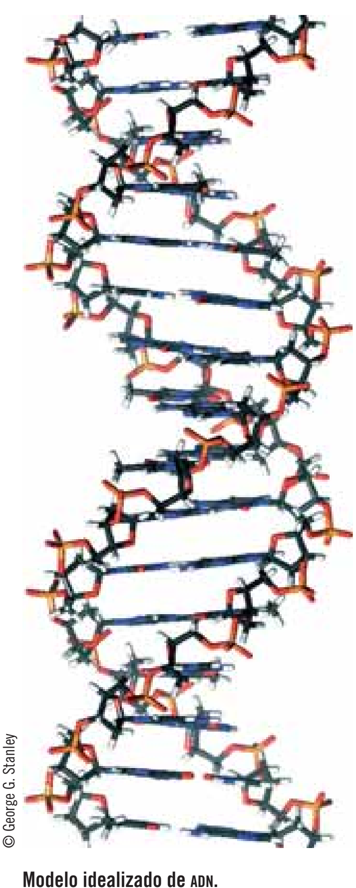
Representaciones de tubo y listón de la estructura de rayos X del canal de potasio de Roderick MacKinnon (Universidad Rockefeller), quien recibió el premio Nobel de Química en el 2003 por este trabajo. La parte clave donde se selecciona el ion K^+ se muestra con vistas ampliadas laterales y desde arriba con la utilización de modelos compactos de los grupos $C{=}O$ que bordean el canal e iones potasio azules.





© AB Typoform

Los dibujos muestran cómo el canal iónico permite selectivamente el paso, a través de él, de iones K^+ pero no de cationes Na^+ que son más pequeños. El K^+ del lado izquierdo es lo suficientemente grande como para interactuar igual de bien con los cuatro átomos de O que forman una plana cuadrangular y que bordean la parte superior del canal iónico. Por lo tanto, se pierde poca energía en la disociación de las moléculas de agua coordinadas (sólo cuatro moléculas se muestran aquí para mayor claridad) a medida que el ion K^+ entra en el canal. Los iones Na^+, sin embargo, son demasiado pequeños y no pueden interactuar bien con los cuatro átomos de O que recubren el canal. Esto representa una situación energética más cara y el ion Na^+ prefiere permanecer en la solución donde puede interactuar con más moléculas de agua.



© George G. Stanley

Modelo idealizado de ADN.

ribosa

2-desoxirribosa

Las bases que se encuentran en los ácidos nucleicos se muestran en la figura 24.17. Cada tipo de ácido nucleico contiene dos bases de pirimidina y dos bases de purina. Las dos bases púricas adenina (A) y guanina (G) y la base pirimídica citosina (C) se encuentran tanto en el ARN como en el ADN. En el ARN, la otra base pirimídica es uracilo (U), mientras que el ADN contiene timina (T). Pares específicos de estas bases forman puentes de hidrógeno entre sí en disposiciones orientadas específicamente, por lo que siempre se producen pares de bases unidos por puentes de hidrógeno característicos. La adenina y timina (en el ADN) o el uracilo (en el ARN) forman dos puentes de hidrógeno cada uno, por lo que siempre se aparean del mismo modo; la guanina y la citosina forman tres puentes de hidrógeno cada una, por lo que siempre se aparean entre sí (figura 24.18). El **apareamiento de bases** complementarias resultante une dos cadenas de polímero en un orden muy específico para formar una doble hélice. Este orden es la clave de la función ácido nucleico. La figura 24.19 muestra un segmento corto de la doble cadena de ADN. En esa figura, vemos que la adenina se aparea con la timina, y la guanina se aparea con la citosina. En el ARN, la adenina forma pares de bases con el uracilo, en lugar de con la timina.

El ADN es una de las moléculas más grandes que se conocen. Se estima que el ADN humano tiene hasta tres mil millones de pares de bases, lo que resulta en una masa molecular de decenas de miles de millones. El ARN es más pequeño y más variable, con pesos moleculares de 20 000 a 40 000. La información genética de cada organismo se almacena en su ADN como resultado de la localización y la secuencia de los pares de bases. La información se replica cuando las hebras se separan y se forman nuevas hebras complementarias. La información genética del ADN se utiliza para guiar las muchas síntesis que se producen en una célula viva.

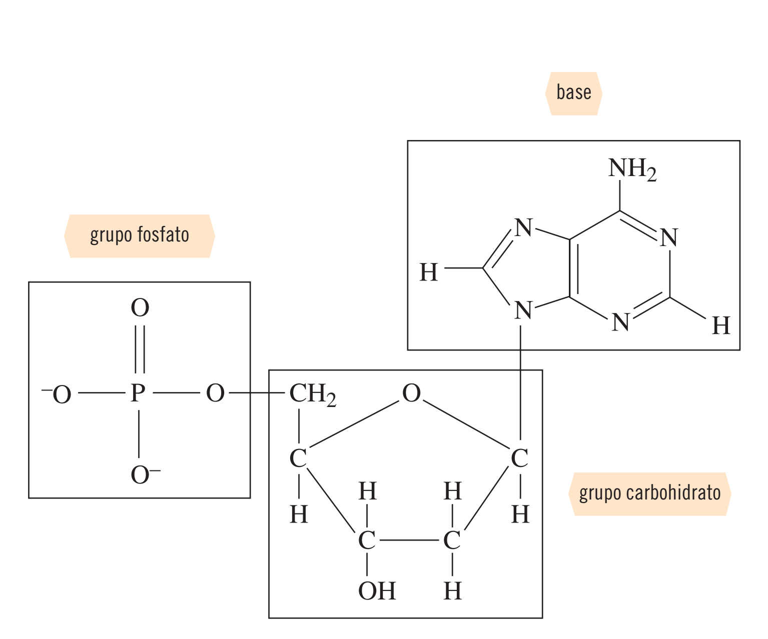


Figura 24.15 Los tres tipos de unidades que se polimerizan para formar ácidos nucleicos.

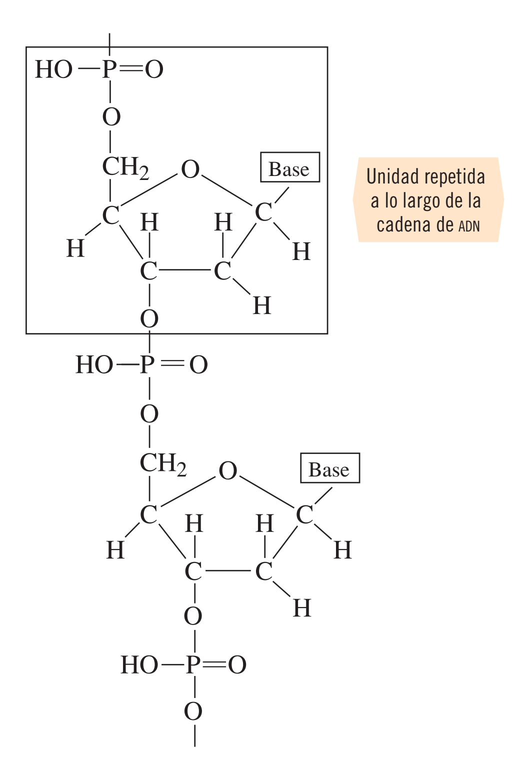


Figura 24.16 Segmento corto de ADN (ácido desoxirribonucleico).

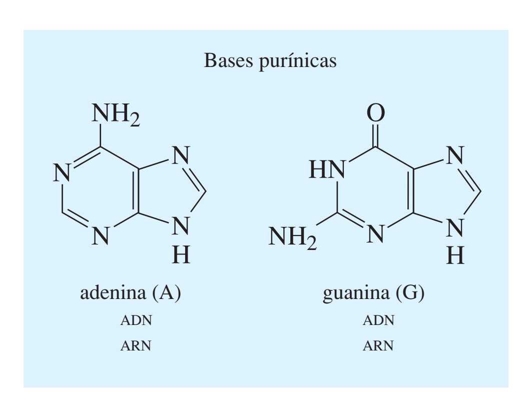


Figura 24.17 Bases que se encuentran en el ADN y ARN.

Por ejemplo, para la síntesis de una proteína específica, una parte específica de la doble hélice de ADN se desenrolla. Entonces una molécula de ARN se construye a partir de la secuencia de los pares de bases del ADN que actúa como un molde. Luego, el ARN migra desde el núcleo de la célula hasta el lugar en que la proteína debe sintetizarse. Ahí la secuencia de bases del ARN determina la secuencia de aminoácidos que deben utilizarse en la construcción de la proteína. Puesto que existen muchas secuencias posibles a partir de los mismos pares de bases para transmitir la información para controlar la síntesis de otras moléculas, el ADN contiene gran cantidad de información genética.

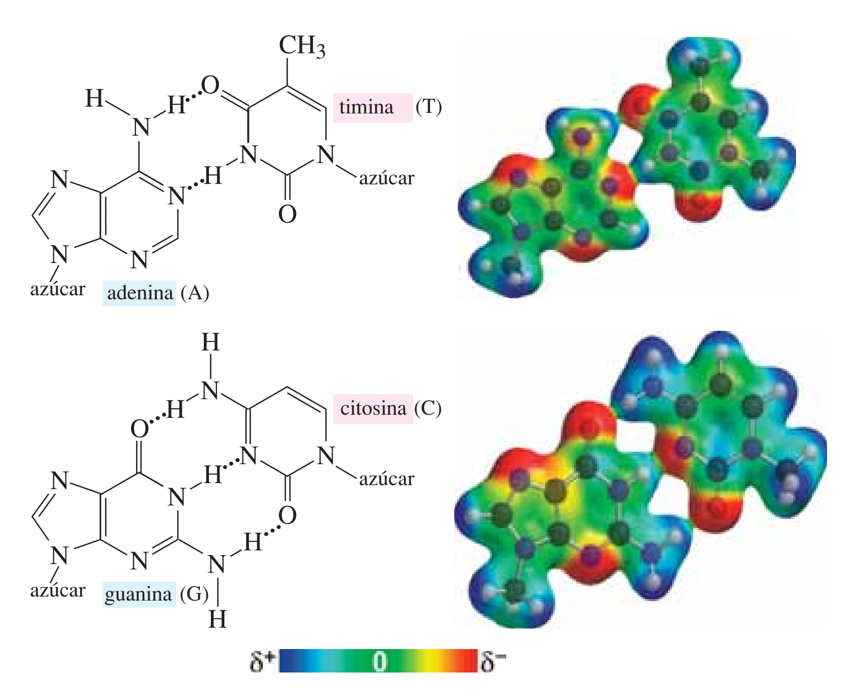


Figura 24.18 Los dos tipos de apareamiento de bases por puentes de hidrógeno que se producen en el ADN. En el ARN, la adenina forma pares de bases con el uracilo en vez de con la timina.

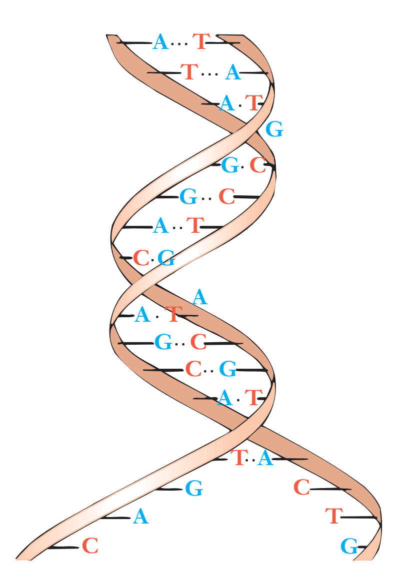


Figura 24.19 Segmento corto de la doble cadena de una molécula de ADN.

TÉRMINOS CLAVE

2-desoxirribosa Carbohidrato que se encuentra en el ADN.

Ácido de Brønsted-Lowry Especie que actúa como donador de protones.

Ácido nucleico Un biopolímero que consiste en unidades repetidas de ribosa o deoxiribosa, fosfato y bases selectas.

Actividad óptica Rotación de un plano de luz polarizada por moléculas quirales.

ADN Ácido desoxirribonucleico; ácido nucleico compuesto de fosfato, 2-desoxirribosa y las cuatro bases adenina, citosina, guanina y timina.

Aldosa Monosacárido que contiene un grupo aldehído.

Apareamiento de bases Unión complementaria mediante puentes de hidrógeno de la citosina con la guanina, y la adenina con la timina (en el ADN) o con el uracilo (en el ARN).

Aquiral Describe un objeto que *puede* superponerse con su imagen especular.

ARN Ácido ribonucleico; ácido nucleico compuesto de fosfato, ribosa y las cuatro bases adenina, citosina, guanina y uracilo.

Base de Brønsted-Lowry Especie que actúa como aceptor de protones.

Biopolímero Polímeros que se encuentran en los sistemas biológicos.

Calor de combustión Cantidad de energía *liberada* por mol de sustancia quemada.

Carbohidrato Biopolímero compuesto de unidades de sacáridos.

Cetosa Monosacárido que contiene un grupo cetona.

Conformación Geometría específica de una molécula. Las conformaciones de un compuesto difieren entre sí solamente por la rotación en torno a sus enlaces sencillos.

Dipéptido Compuesto en el que dos monómeros de aminoácidos se han unido para formar el péptido.

Disacárido Molécula compuesta por dos monosacáridos unidos por un enlace gliucosídico.

Enantiómeros Véase *Isómeros ópticos*.

Enlace gliucosídico Enlace que une monómeros en un polisacárido.

Enlace peptídico Enlace formado por la eliminación de una molécula de agua entre el grupo amina de un aminoácido y el grupo ácido carboxílico de otro.

Enzima Proteína que cataliza una reacción biológica.

Estereoisómeros Isómeros en los que los átomos están unidos entre sí en el mismo orden átomo-átomo, pero con diferentes disposiciones en el espacio. Véase *Isómeros geométricos*; *Isómeros ópticos*.

Estereoquímica Estudio de los aspectos tridimensionales de las estructuras moleculares.

Estructura primaria Secuencia de las unidades monoméricas en proteínas, carbohidratos y otras moléculas.

Isómeros de constitución Compuestos que contienen el mismo número de los mismos tipos de átomos, pero que difieren en el orden en que sus átomos se unen entre sí; también conocidos como *isómeros estructurales*.

Isómeros geométricos Compuestos con diferentes disposiciones de grupos en los lados opuestos de un enlace con rotación restringida, como un enlace doble o un enlace sencillo en un anillo; por ejemplo, isómeros *cis-trans* de ciertos alquenos.

Isómeros ópticos Moléculas que no son imágenes especulares superponibles entre sí, es decir, que tienen la misma relación entre sí como la de las manos izquierda y derecha; también conocidos como *enantiómeros*.

Jabón Sal metálica alcalina (Na o K) de un ácido graso de cadena larga.

Mezcla racémica Muestra sencilla que contiene cantidades iguales de los dos enantiómeros (isómeros ópticos) de un compuesto; no rota el plano de luz polarizada.

Monómeros Moléculas pequeñas a partir de las cuales se forman los polímeros.

Monosacárido Azúcares simples (monómeros) a partir de los cuales se construyen los carbohidratos más complejos.

Oligosacárido Molécula que consta de cuatro a diez monosacáridos unidos por enlaces gliucosídicos.

Oxidación (como se aplica para compuestos orgánicos) Aumento del contenido de oxígeno o disminución del contenido de hidrógeno de una molécula orgánica.

Péptidos Compuestos formados por la unión de un número pequeño de aminoácidos.

Polimerización Combinación de muchas moléculas pequeñas (monómeros) para formar moléculas grandes (polímeros).

Polímeros Grandes moléculas formadas por la combinación de muchas moléculas pequeñas (monómeros).

Polipéptido Polímero compuesto de aminoácidos unidos por enlaces peptídicos.

Polisacárido Carbohidrato que contiene más de diez unidades de monosacáridos.

Proteína Cadena polimérica, de origen natural, de L-aminoácidos unidos entre sí por enlaces peptídicos.

Quiral Describe un objeto que *no puede* superponerse con su imagen especular.

Reducción (como se aplica para compuestos orgánicos) Disminución del contenido de oxígeno o aumento de contenido de hidrógeno de una molécula orgánica.

Ribosa Carbohidrato que se encuentra en el ARN.

Saponificación Hidrólisis de ésteres en presencia de bases fuertes.

Trisacárido Molécula compuesta por tres monosacáridos unidos entre sí por enlaces gliucosídicos.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Geometría de las moléculas orgánicas

1. Distinga entre los dos tipos de isomería de constitución. Dé un ejemplo de cada tipo.

2. Distinga entre los dos tipos de estereoisomería. Dé un ejemplo de cada tipo.

3. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden existir como isómeros *cis* y *trans*? Dibuje y etiquételos. *a*) 2,3-dimetil-2-buteno; *b*) 2-cloro-2-buteno; *c*) diclorobenceno; *d*) 1,1-diclorociclobutano

4. ¿Cuáles de los siguientes compuestos pueden existir como isómeros *cis* y *trans*? Dibuje y etiquételos. *a*) 2-buteno; *b*) 1,2-dibromo-2-buteno; *c*) 2-bromo-2-buteno; *d*) 1,2-diclorociclopentano

5. Escriba las fórmulas y nombres de los isómeros de *a*) bromoclorobenceno, *b*) trifluorobenceno y *c*) clorotolueno. ¿Qué tipo de isomería se ilustra en cada uno de estos conjuntos de compuestos?

6. Escriba las fórmulas y los nombres de los isómeros de *a*) butanol, *b*) pentacloropropeno y *c*) clorofluoroetano.

7. Distinga entre las conformaciones e isómeros.

8. Dibuje las representaciones estructurales de dos conformaciones del ciclohexano. Dé el nombre aplicado comúnmente a cada uno.

9. Dibuje las representaciones estructurales de dos conformaciones del butano. Indique el que tiene la menor energía potencial.

10. ¿Qué es la isomería óptica? ¿Qué son los enantiómeros?

11. ¿Cuál de los siguientes compuestos presentaría isomería óptica?

a) $CH_3CH(Br)CH_2CH_3$

b) $CH_3CH(OH)CH_3$

c) $HO-C_6H_4-C(H)(Cl)-C_6H_5$

d) $CH_3CH=CHCH_3$

12. Dibuje las representaciones tridimensionales de los pares enantioméricos del ejercicio 11.

13. Trace un círculo alrededor de los centros quirales, si los hay, en estas moléculas.

a) $HO-C(=O)-C(OH)(H)-C(OH)(H)-C(=O)-H$

b) $CH_3-C(=O)-C(=O)-OH$

c) $CH_3-CH_2-C(H)(NH_2)-C(=O)-OH$

14. Trace un círculo alrededor de los centros quirales, si los hay, en estos compuestos.

a) $H-C(H)(H)-C(Cl)(CH_3)-C(H)(H)-H$

b) $Cl-C(H)(H)-C(Cl)(CH_3)-C(H)(H)-H$

c) $H-C(H)(H)-C(Br)(H)-C(H)(H)-C(H)(H)-C(H)(H)-H$

d) $H-C(H)(H)-C(H)(H)-C(Br)(H)-C(H)(H)-C(H)(H)-H$

15. Localice el(los) carbono(s) quiral(es), si lo(s) hay, en las siguientes moléculas.

a) $CH_3-C(H)(OH)-C(H)(OH)-H$

b) $H-C(H)=C(H)-CH_2-OH$

c) $CH_3-C(Cl)(Cl)-C(F)(H)-Cl$

16. Una fórmula puede representar más de dos estereoisómeros si tiene más de un átomo de carbono asimétrico. El número de estereoisómeros se duplica por cada átomo de carbono asimétrico adicional. El monosacárido glucosa puede representarse por la fórmula estructural de la derecha. ¿Cuántos átomos de carbono asimétrico tiene una molécula de glucosa? ¿Cuántos estereoisómeros de esta estructura general existen?

$H-C^{(1)}=O$
$H-C^{(2)}-OH$
$HO-C^{(3)}-H$
$H-C^{(4)}-OH$
$H-C^{(5)}-OH$
$C^{(6)}H_2OH$

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Reacciones seleccionadas

17. *a*) Mencione los cuatro grupos funcionales orgánicos más ácidos. *b*) Mencione los cuatro grupos funcionales orgánicos comunes que son bases. *c*) ¿Qué base orgánica común contiene un anillo de benceno?

18. ¿Por qué las soluciones acuosas de aminas son básicas? Demuestre, con ecuaciones, cómo la solución de una amina en agua es similar a la solución de amoniaco en agua.

19. Demuestre que las reacciones de aminas con ácidos inorgánicos como el HCl son similares a las reacciones de amoniaco con ácidos inorgánicos.

20. ▲ ¿Cuáles son las concentraciones al equilibrio de las especies presentes en una solución de anilina 0.12 *M*? $K_b = 4.2 \times 10^{-10}$

$$C_6H_5NH_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons C_6H_5NH_3^+ + OH^-$$

21. ▲ ¿Qué solución sería más ácida: una solución de hidrocloruro de anilina 0.12 *M*, $C_6H_5NH_3Cl$ ($K_b = 4.2 \times 10^{-10}$ para la anilina, $C_6H_5NH_2$) o una solución de hidrocloruro de metilamina 0.12 *M*, CH_3NH_3Cl ($K_b = 5.0 \times 10^{-4}$ para la metilamina, CH_3NH_2)? Justifique su elección.

22. Elija el compuesto que es el ácido más fuerte de cada conjunto.

a) $CH_3CH_2CH_2OH$ o (ciclohexil)$-C(=O)-OH$

b) CH_3CH_2OH o (fenil)$-OH$

c) (fenil)$-OH$ o (fenil)$-C(=O)-OH$

d) (ciclohexil)$-OH$ o (fenil)$-OH$

23. Dibuje las estructuras de los dos primeros productos de oxidación de cada uno de estos alcoholes.

a) CH_3CH_2OH
b) $CH_3CH_2CH_2CH_2OH$

24. ¿Qué producto podría producirse por la oxidación del 2-propanol, $CH_3CH(OH)CH_3$?

$CH_3-CH(OH)-CH_3$

25. *a*)¿Qué son los alcóxidos? *b*) ¿A qué nos referimos cuando decimos que los alcóxidos son bases fuertes?

26. *a*) Escriba las ecuaciones para las reacciones de tres alcoholes con sodio metálico. *b*) Nombre todos los compuestos en estas ecuaciones. *c*) Muestre cómo todas estas reacciones son similares a la reacción de sodio metálico con agua.

27. ¿Qué propiedad física de los aldehídos se utiliza para favorecer su producción a partir de alcoholes?

28. El K_b de la lidocaína (un compuesto orgánico monobásico, MM = 234.3) es 7.0×10^{-6}. ¿Cuál es el pH de una solución al 1.2% de lidocaína? La densidad de la solución es 1.00 g/ml.

29. ¿Cómo se usan los términos "oxidación" y "reducción" frecuentemente en la química orgánica? Clasifique los siguientes cambios, ya sea como oxidación o reducción: *a*) CH_4 a CH_3OH; *b*) $CH_2{=}CH_2$ a $CH_3{-}CH_3$; *c*) CH_3CH_2CHO a $CH_3CH_2CH_3$;

d) (fenil)$-CH_3$ a (fenil)$-C(=O)-OH$

30. Clasifique los siguientes cambios, ya sea como oxidación o reducción: *a*) CH_3OH a CO_2 y H_2O; *b*) CH_2CH_2 a CH_3CHO; *c*) CH_3COOH a CH_3CHO; *d*) $CH_3CH_2{=}CH_2$ a $CH_3CH_2CH_3$.

31. Describa la preparación de tres aldehídos a partir de alcoholes y escriba las ecuaciones apropiadas. Nombre todos los reactivos y productos.

32. Describa la preparación de tres cetonas a partir de alcoholes y escriba las ecuaciones apropiadas. Nombre todos los reactivos y productos.

33. Escriba ecuaciones para ilustrar la oxidación de los siguientes hidrocarburos aromáticos de permanganato de potasio en solución básica: *a*) tolueno; *b*) etilbenceno; *c*) 1,2-dimetilbenceno.

34. *a*) ¿Es de esperar que el tolueno produzca hollín mientras se quema? ¿Por qué? *b*) ¿Esperaría que la llama fuera azul o amarilla?

35. Un éster es el producto de la reacción de un alcohol con un ácido carboxílico y es la versión orgánica de una sal inorgánica. ¿Qué es un éster inorgánico?

36. *a*) Escriba las ecuaciones de la formación de tres ésteres inorgánicos. *b*) Nombre el éster inorgánico que se forma en cada caso.

37. *a*) ¿Qué es la nitroglicerina? *b*) Escriba la ecuación química que muestra la preparación de la nitroglicerina. *c*) Mencione dos usos importantes de la nitroglicerina. ¿Son similares?

38. Escriba las ecuaciones de la formación de tres ésteres diferentes, a partir de un ácido y un alcohol en cada caso. Nombre todos los compuestos.

39. Escriba las ecuaciones de la formación de tres ésteres diferentes, comenzando con un cloruro de ácido diferente y un alcohol diferente en cada caso. Nombre todos los compuestos.

40. Escriba las ecuaciones de la hidrólisis de *a*) acetato de butilo, *b*) formiato de etilo, *c*) acetato de metilo y *d*) acetato de octilo. Nombre todos los productos.

41. *a*) ¿Qué es una reacción de saponificación? *b*) ¿Por qué este tipo de reacción se denomina saponificación?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Biopolímeros

42. ¿Qué se necesita para que una molécula sea capaz de polimerizar? Nombre tres tipos de moléculas que pueden polimerizarse.

Productos de acetato de celulosa

43. Un polímero de celulosa tiene una masa molecular de 750 000. Estime el número de unidades de monómero, α-glucosa ($C_6H_{12}O_6$) en este polímero. Esta reacción de polimerización se puede representar como
$x\,C_6H_{12}O_6 \rightarrow \text{celulosa} + (x-1)H_2O$

44. Escriba fórmulas estructurales de dos monosacáridos que contienen seis átomos de carbono.

45. Escriba la fórmula estructural de un trisacárido que contiene sólo unidades de enlaces de α-glucosa-1,4.

46. Escriba dos fórmulas estructurales de fructosa, una en su forma cíclica y una en su forma de cadena lineal.

47. ¿Qué grupos funcionales se encuentran en las moléculas de carbohidratos?

48. Un dipéptido tiene dos isómeros estructurales. Por ejemplo, la combinación de glicina y alanina produce tanto Gly-Ala como Ala-Gly. Un tripéptido tiene seis isómeros estructurales. Por ejemplo, la combinación de glicina, alanina y valina produce Gly-Ala-Val, Gly-Val-Ala, Ala-Gly-Val, Ala-Val-Gly, Val-Gly-Ala y Val-Ala-Gly. ¿Cuántos isómeros estructurales tiene un tetrapéptido compuesto por 4 aminoácidos diferentes?

49. Describa la estructura de una molécula de aminoácido natural. ¿Qué tipo de isomería presenta la mayoría de los aminoácidos? ¿Por qué?

50. ¿Cómo se unen las unidades de aminoácidos en un polipéptido? ¿Cómo se llaman los enlaces?

51. Considere los siguientes dos aminoácidos:

$$NH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R'}{C}}-COOH \quad \text{y} \quad NH_2-\overset{\displaystyle H}{\underset{\displaystyle R}{C}}-COOH$$

Escriba las fórmulas estructurales de los dipéptidos con una molécula de cada aminoácido que podrían formarse.

52. ▲ ¿Cuántos dipéptidos diferentes pueden formarse a partir de los tres aminoácidos A, B y C? Escriba la secuencia de aminoácidos en cada uno. Supongamos que un aminoácido puede estar presente más de una vez en cada dipéptido.

53. ▲ ¿Cuántos tripéptidos diferentes pueden formarse a partir de los dos aminoácidos A y B? Escriba la secuencia de aminoácidos de cada uno. Supongamos que un aminoácido no puede estar presente más de dos veces en cada tripéptido.

54. El aspartame (nombre comercial NutraSweet) es un éster metílico de un dipéptido:

$$C_6H_5-CH_2-\underset{}{\overset{\displaystyle COOCH_3}{CH}}-NH-\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-\overset{\displaystyle CH_2COOH}{CH}-NH_2$$

Escriba la fórmula estructural de los dos aminoácidos que se combinan para producir aspartame (ignore la isomería óptica).

Equal

55. Escriba la fórmula estructural del carbohidrato que se encuentra en el ácido desoxirribonucleico (ADN). ¿Cómo difiere este carbohidrato del que se encuentra en el ácido ribonucleico (ARN)?

56. Escriba las fórmulas estructurales de las cuatro bases que se encuentran en el ADN. Para cada una, trace un círculo alrededor de al menos un grupo funcional que le otorgue al compuesto sus propiedades de base.

57. Dibuje un segmento corto del biopolímero ADN que contenga cada uno de los tres grupos fosfato, carbohidrato y la base.

58. En la forma de doble cadena de ADN, los grupos base están apareados. ¿Qué base se aparea (unida mediante un puente de hidrógeno) con la timina?

Ejercicios mixtos

59. Identifique los principales productos de cada reacción.

a) (anillo bencénico con OH, CH_3 y $\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}-OH$) $+\ 2NaOH \longrightarrow$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

b) $C_6H_5-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH + CH_3OH \xrightarrow[\text{calor}]{H_2SO_4}$

c) $CH_3\overset{O}{\overset{\|}{C}}H \xrightarrow{LiAlH_4}$

60. Identifique los principales productos de cada reacción.

a) $C_6H_5-CH_2OH + Na \longrightarrow$

b) $CH_3CH_2\overset{O}{\overset{\|}{C}}OCH_3 \xrightarrow[\text{calor}]{KOH(ac)}$

c) $C_6H_4(O\overset{O}{\overset{\|}{C}}CH_3)(\overset{O}{\overset{\|}{C}}-OH) \xrightarrow[\text{calor}]{NaOH(ac)}$

61. Escriba una fórmula estructural de cada uno de los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH_2CH_2OH$
b) CH_3COOH
c) $CH_3CHOHCH_3$
d) CH_3OCH_3
e) $CH_3CHCHCH_2CH_3$

62. Escriba una fórmula estructural de cada uno de los siguientes compuestos:

a) $CH_3CH_2ONO_2$
b) CH_3CHCH_2
c) $CH_3CH_2CH_2OH$
d) $ClCH_2CClCHCl$
e) $CH_3CH_2CH_2ONa$

63. *a)* Nombre tres biopolímeros que se encuentran en animales. *b)* Nombre al menos un biopolímero que se compone de monómeros idénticos.

64. Nombre los tres tipos de monómeros que se encuentran en el ADN. Dé una fórmula estructural como ejemplo de cada uno de ellos.

Ejercicios conceptuales

65. El nailon es descompuesto por los ácidos pero no así el polietileno. Ofrezca una explicación para esta diferencia de comportamiento.

66. ▲ ¿Cómo se comparan el calor de combustión del alcohol etílico con los calores de combustión de hidrocarburos saturados de baja masa molecular, en función de cada mol y en función de cada gramo?

67. ¿Qué tipo de alcohol no puede ser oxidado por oxidación suave? ¿Por qué no?

68. Examine los calores de combustión de la tabla 24.3. ¿Por qué es el calor de combustión para el etanol, en J/g, mucho menor que el de los alcanos?

69. ¿Qué mantiene juntas las dos cadenas de polinucleótidos entrelazadas de la doble hélice de ADN?

70. Dentro del cuerpo humano, el ADN controla, en particular, la formación de ¿qué grupo de compuestos bioquímicos?

Construyendo su conocimiento

71. *a)* En solución acuosa, el ácido acético existe principalmente en forma molecular ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$). Calcule la depresión del punto de congelamiento de una solución acuosa de ácido acético 0.10 molal, haciendo caso omiso de cualquier ionización del ácido. $K_f = 1.86$ °C/molal para el agua. *b)* En solventes no polares, como el benceno, el ácido acético existe principalmente como dímeros como resultado de los puentes de hidrógeno. Calcule la depresión del punto de congelamiento de una solución 0.10 molal de ácido acético en benceno. $K_f = 5.12$ °C/molal para el benceno. Suponga la formación completa de dímeros.

$$CH_3-C(=O\cdots H-O)(-O-H\cdots O=)C-CH_3$$

72. ¿Cuál es el pH de una solución de benzoato de sodio 0.12 *M*? $K_a = 6.3 \times 10^{-5}$ para el ácido benzoico, C_6H_5COOH. ¿Sería esta solución más o menos ácida que una solución de acetato de sodio 0.12 *M*? $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ para el ácido acético, CH_3COOH.

73. ▲ *a)* Una muestra de un compuesto orgánico contiene únicamente carbono, hidrógeno y oxígeno. La combustión de una muestra de 0.240 g de este compuesto produce 0.352 g de dióxido de carbono y 0.144 g de agua. ¿Cuál es la fórmula más simple del compuesto? *b)* Una solución que contiene 0.20 g del compuesto disuelto en 25.0 g de agua se congela a −0.248 °C. ¿Cuál es la fórmula molecular del compuesto?

74. El ácido acético (CH_3COOH) es un ácido débil ($K_a = 1.8 \times 10^{-5}$). Al reemplazar uno o más átomos de hidrógeno del metilo con átomos de cloro aumenta la acidez: ácido monocloroacético ($ClCH_2COOH$), $K_a = 1.5 \times 10^{-3}$; ácido dicloroacético ($Cl_2CHCOOH$), $K_a = 5.0 \times 10^{-2}$; ácido tricloroacético (Cl_3CCOOH), $K_a = 2.0 \times 10^{-1}$. ¿Por qué la presencia de uno o más átomos de cloro aumenta la fuerza del ácido?

75. Las amidas se preparan a menudo mediante la reacción de un haluro de acilo con el amoniaco, una amina primaria o una amina secundaria:

$$R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + 2\,R-NH_2 \longrightarrow R-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H}{\overset{|}{N}}-R + R-NH_3^+ + Cl^-$$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

¿Qué tipo de producto se obtendría si el ácido carboxílico se combina con el compuesto de nitrógeno:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH + R-NH_2 \longrightarrow ?$$

76. La hidrólisis de los ésteres puede ser catalizada ya sea un por ácido o por una base (saponificación)

catalizada por un ácido:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R' + H_2O \overset{H^+}{\rightleftharpoons} R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-H + H-O-R'$$

catalizada por una base:

$$R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-R' + NaOH \longrightarrow R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O^-Na^+ + H-O-R'$$

¿Qué diferencia significativa entre estas dos reacciones da como resultado la preferencia por el uso de la reacción catalizada por una base?

Más allá del libro

NOTA: *Cada vez que la respuesta a un ejercicio dependa de información obtenida de una fuente distinta de este libro de texto, la fuente debe incluirse como una parte esencial de la respuesta.*

77. En un libro de referencia científico, como *El Índice Merck*, localice las descripciones de la sorbosa, fructosa y glucosa. Conteste las siguientes preguntas. (*Nota:* Es posible que necesite la ayuda de su profesor para localizar copias de *El Índice Merck*.) *a*) ¿Cuál de los tres compuestos es más dulce? *b*) Grandes cantidades de sorbosa se utilizan para producir grandes cantidades de ¿qué compuesto?

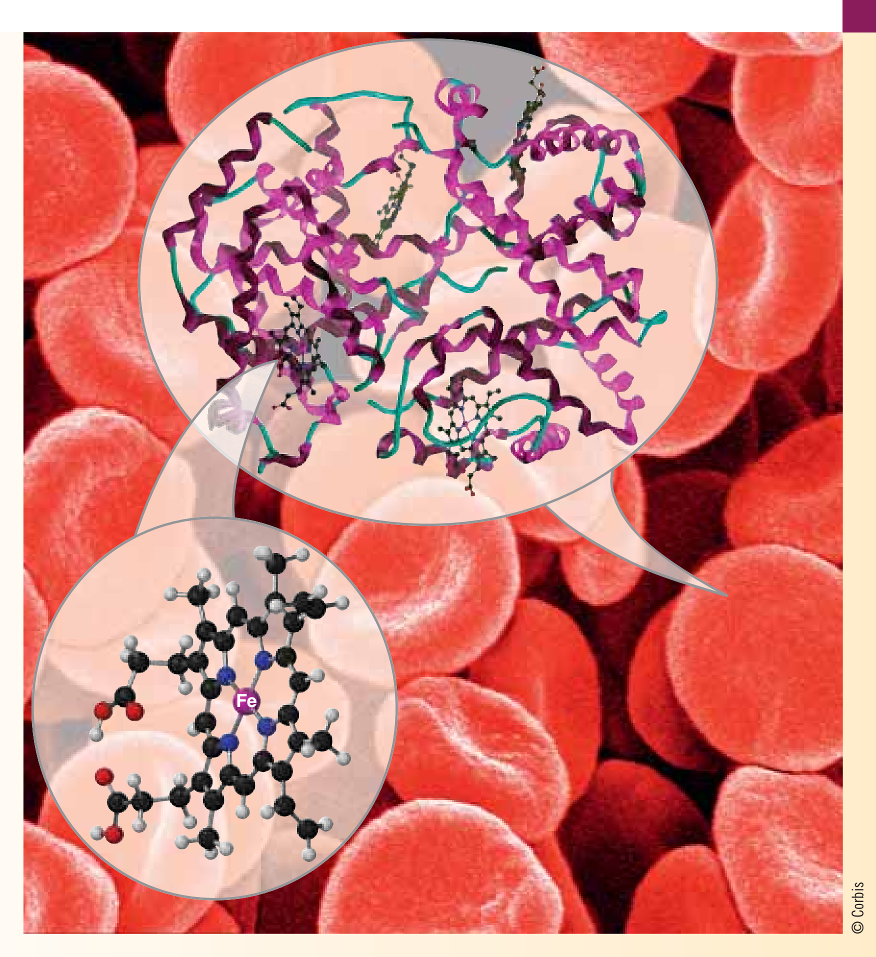
78. Consulte **www.moleday.org** u otro sitio web y conteste lo siguiente: *a*) ¿Cuando se celebró el Día del Mol? *b*) Seleccione su broma favorita sobre un mol orgánico.

79. Consulte **www.dnaftb.org** u otro sitio web y busque respuestas a las siguientes preguntas: *a*) ¿Qué rol jugó Rosalind E. Franklin en la determinación de la estructura del ADN? *b*) ¿Por qué fue que no se le dio parte del crédito del premio Nobel?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Compuestos de coordinación



© Corbis

Glóbulos rojos de la sangre (1300x). Los glóbulos rojos de la sangre que transportan O_2 a todo el organismo humano contienen hemoglobina, una proteína. Cada molécula de hemoglobina tiene cuatro grupos hemo, cada uno de los cuales se compone de un ion Fe^{2+} coordinado con una molécula de porfirina.

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Identificar compuestos de coordinación
- Identificar metales que forman complejos aminados solubles en soluciones acuosas y escribir las fórmulas de complejos aminados comunes
- Usar la terminología que describe los compuestos de coordinación
- Aplicar las reglas de nomenclatura de los compuestos de coordinación
- Identificar estructuras comunes de los compuestos de coordinación
- Describir los diversos tipos de isomería estructural (de constitución) y distinguir entre isómeros estructurales
- Identificar estereoisómeros
- Describir la teoría del campo cristalino del enlace en compuestos de coordinación
- Explicar el origen del color de los compuestos de coordinación
- Utilizar la serie espectroquímica para explicar el color de una serie de complejos

Los compuestos de coordinación se encuentran en muchos sitios de la superficie terrestre. En cada sistema vivo existen muchos compuestos de coordinación. También son componentes importantes de productos de uso diario, como diversos materiales de limpieza, medicinas, tintas y pinturas. Pareciera que una lista de compuestos de coordinación importantes no tiene fin debido a que cada año se descubren nuevos.

25.1 Compuestos de coordinación

En la sección 10.10 se estudió el concepto ácido-base de Lewis. Una *base* cede un par de electrones para compartir y un *ácido* acepta un par de electrones para compartir, para formar un **enlace covalente coordinado** o **enlace dativo**. Para destacar este tipo de enlace, en ocasiones los enlaces covalentes coordinados se representan con flechas que van del donador del par de electrones (base de Lewis) al receptor del mismo (ácido de Lewis). Pero por lo general sólo se dibujan rectas (o cuñas o líneas punteadas) para indicar un enlace.

$$H_3N: + BCl_3 \longrightarrow H_3N \rightarrow BCl_3$$

amoniaco, una base de Lewis

tricloruro de boro, un ácido de Lewis

▶ Los *enlaces covalentes coordinados* o *dativos* son aquellos en los que un átomo aporta el par de electrones compartido.

$$2\ :Cl:^{-} + SnCl_4 \longrightarrow [SnCl_6]^{2-}$$

ion cloruro, una base de Lewis

cloruro de estaño (IV), un ácido de Lewis

ion hexacloroestanato (IV)

▶ Las flechas rojas representan enlaces covalentes coordinados. Estas flechas no implican que los dos enlaces Sn — Cl sean diferentes de los otros. Una vez que se forman, todos los enlaces Sn — Cl del ion $[SnCl_6]^{2-}$ son idénticos.

En la tabla 25.1 se mencionan los estados de oxidación comunes y los electrones *d* de los metales de transición que se toman en cuenta. Casi todos los iones de los metales de transición *d* poseen orbitales vacíos que pueden aceptar compartir pares de electrones. La mayoría actúa como ácidos de Lewis mediante la formación de enlaces covalentes coordinados con bases de Lewis que donan uno o más pares no compartidos de electrones en **compuestos de coordinación (complejos de coordinación o iones complejos)**. Las bases de Lewis que se unen a átomos

o iones metálicos se denominan **ligandos**. Los complejos de iones o moléculas de los metales de transición incluyen especies catiónicas (p. ej., $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Ag(NH_3)_2]^+$), especies aniónicas (p. ej., $[Ni(CN_4)]^{2-}$, $[MnCl_5]^{3-}$) y especies neutras (p. ej., $[Fe(CO)_5]$, $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$). Muchos complejos son muy estables, como lo indican sus constantes de disociación, K_d (consulte la sección 20.6 y el apéndice I).

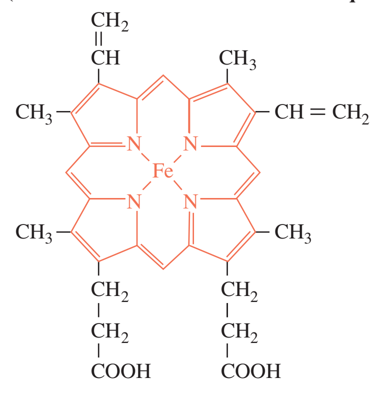
▶ En este libro es común representar el agua como OH_2 en lugar de H_2O a fin de destacar que la molécula está unida al ion metálico a través de oxígeno, el átomo donador.

Muchas sustancias biológicas importantes contienen átomos o iones metálicos coordinados. La hemoglobina y la clorofila son dos ejemplos (véase la figura 25.1); la hemoglobina es una proteína que lleva O_2 en la sangre, la cual contiene iones hierro(II) unidos a anillos grandes de porfirina. El transporte de oxígeno a cargo de la hemoglobina comprende la coordinación y la subsecuente liberación de moléculas de O_2 por parte de los iones hierro(II). La clorofila es indispensable en el proceso de fotosíntesis de las plantas. Tiene iones magnesio unidos a anillos de porfirina. La vitamina B_{12} es un complejo de gran tamaño de cobalto. Los compuestos de coordinación tienen muchas aplicaciones importantes en áreas como medicina, tratamiento de agua, tratamiento de suelos y plantas, protección de superficies metálicas, análisis de cantidades en trazas de metales, electrodeposición, catálisis y teñido de textiles.

Tabla 25.1 Estados de oxidación comunes y electrones *d* de los metales de transición que se toman en cuenta

Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
+3 d^0	+3 d^1	+3 d^2	0 d^6	+1 d^6	0 d^8	0 d^9	0 d^{10}	+1 d^{10}	+2 d^{10}
	+4 d^0	+5 d^0	+2 d^4	+2 d^5	+2 d^6	+1 d^8	+2 d^8	+2 d^9	
			+3 d^3	+3 d^4	+3 d^5	+2 d^7			
			+4 d^2	+5 d^2		+3 d^6			
			+6 d^0	+7 d^0					
Y	**Zr**	**Nb**	**Mo**	**Tc**	**Ru**	**Rh**	**Pd**	**Ag**	**Cd**
+3 d^0	+4 d^0	+3 d^2	0 d^6	+1 d^6	0 d^8	0 d^9	0 d^{10}	+1 d^{10}	+2 d^{10}
		+5 d^0	+2 d^4	+3 d^4	+2 d^6	+1 d^8	+2 d^8		
			+4 d^2	+5 d^2	+3 d^5	+2 d^7	+4 d^6		
			+6 d^0	+7 d^0		+3 d^6			
La	**Hf**	**Ta**	**W**	**Re**	**Os**	**Ir**	**Pt**	**Au**	**Hg**
+3 d^0	+4 d^0	+3 d^2	0 d^6	+1 d^6	0 d^8	0 d^9	0 d^{10}	+1 d^{10}	+2 d^{10}
		+5 d^0	+2 d^4	+2 d^5	+2 d^6	+1 d^8	+2 d^8	+2 d^9	
			+4 d^2	+3 d^4	+3 d^5	+2 d^7	+4 d^6	+3 d^8	
			+6 d^0	+5 d^2		+3 d^6			
				+7 d^0					

▶ Cuando las bases de Lewis se unen a un metal de transición, los orbitales *d* siempre se ocupan antes que el siguiente orbital *s* más externo. La configuración electrónica de gas noble ocupada asociada con cada metal de transición suele omitirse y sólo se muestran los electrones de valencia *d* que se toman en cuenta.



Clorofila a

A Modelo de una molécula de hemoglobina (PM ≅ 64 500 uma). No se muestran átomos individuales. Los cuatro grupos hemo de una molécula de hemoglobina se representan en forma de discos. Cada grupo hemo se compone de un ion Fe^{2+} y un anillo de porfirina. Un solo glóbulo rojo de la sangre contiene más de 265 millones de moléculas de hemoglobina y más de mil millones de iones Fe^{2+}.

B Estructura de la molécula de clorofila a, la cual se compone de un anillo de porfirina con un ion Mg^{2+} en el centro. La clorofila es indispensable en la fotosíntesis. El anillo de porfirina es la porción de la molécula que absorbe luz. La estructura de la clorofila b es un poco diferente.

Figura 25.1 Estructura de la hemoglobina y de algunas metaloporfirinas.

Tabla 25.2 Interpretación de Werner de datos experimentales

Fórmula	Moles de AgCl precipitados por unidad formular	Número de iones por unidad formular (basados en conductancia)	Fórmula verdadera	Unidad formular/Iones	
$PtCl_4 \cdot 6NH_3$	4	5	$[Pt(NH_3)_6]Cl_4$	$[Pt(NH_3)_6]^{4+}$	$4Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 5NH_3$	3	4	$[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_3$	$[Pt(NH_3)_5Cl]^{3+}$	$3Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 4NH_3$	2	3	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$	$[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$	$2Cl^-$
$PtCl_4 \cdot 3NH_3$	1	2	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]Cl$	$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$	Cl^-
$PtCl_4 \cdot 2NH_3$	0	0	$[Pt(NH_3)_2Cl_4]$	sin iones	

▶ Las sales dobles son sólidos iónicos que resultan de la cocristalización de dos sales en la misma solución en una sola estructura. En el ejemplo que se da en el texto, el sólido se obtiene de una solución acuosa de sulfato de hierro(II), $FeSO_4$, y sulfato de amonio, $(NH_4)_2SO_4$.

▶ La conductancia de una solución de un electrolito es una medida de su capacidad para conducir la electricidad. Ésta se relaciona con el número de iones y la carga de los iones en solución.

© Charles D. Winters

Cristales de sulfato de cobre(II) pentahidratado. Este hidrato, que suele representarse como $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, puede escribirse de manera más apropiada mediante su fórmula de coordinación, $[Cu(OH_2)_4(SO_4)] \cdot H_2O$. En estado sólido, la estructura tiene cuatro moléculas de agua coordinadas al ion Cu^{2+} en una distribución cuadrada plana, con dos aniones SO_4^{2-} unidos débilmente que forman un puente entre complejos diferentes $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$. La otra molécula de agua está unida al sólido mediante enlace por puente de hidrógeno.

El enlace en los complejos de los metales de transición no se entendió sino hasta la investigación pionera de Alfred Werner (1866-1919), químico suizo que recibió el Premio Nobel de Química en 1913. Desde entonces se han hecho muchos avances en el campo de la química de coordinación; no obstante, el trabajo de Werner sigue siendo la contribución más importante hecha por un solo investigador.

Antes del trabajo de Werner, las fórmulas de los complejos de los metales de transición se escribían con puntos (p. ej., $CrCl_3$ ($6H_2O$, $AgCl \cdot 2NH_3$) al igual que las sales dobles como el sulfato de hierro(II) y amonio hexahidratado (sulfato ferroso amónico, $FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$). Las propiedades de las soluciones de sales dobles son las que se esperan de soluciones que se obtienen al mezclar las sales individuales. Sin embargo, una solución de $AgCl \cdot 2NH_3$, o más apropiadamente $[Ag(NH_3)_2]Cl$, se comporta de una forma totalmente distinta de la que se espera ya sea de una solución de cloruro de plata (muy insoluble) o de una solución de amoniaco. A los puntos se les ha llamado "puntos de ignorancia" debido a que estos significaban que se desconocía el modo del tipo de enlace. Aun en la actualidad, muchos compuestos de coordinación, como el $CrCl_3 \cdot 6H_2O$, se siguen escribiendo de esta manera a pesar de que la fórmula de coordinación más común en estado sólido es $[CrCl_2(OH_2)_4]Cl \cdot 2H_2O$. Cuando este complejo se disuelve en agua, se forman $[CrCl(OH_2)_5]^{2+}$ y $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ por disociación del ligando cloruro y su sustitución por moléculas de agua. En la tabla 25.2 se resumen los tipos de experimentos que realizó Werner y la interpretación de estos para sentar las bases de la teoría de coordinación moderna.

Werner aisló los compuestos de platino(IV) con las fórmulas que aparecen en la primera columna de la tabla 25.2. Agregó un exceso de $AgNO_3$ a soluciones de cinco sales en cantidades pesadas con exactitud. El precipitado de AgCl se colectó por filtración, se secó y pesó. Werner determinó las moles de AgCl que se produjeron. Esto le indicó el número de iones Cl^- precipitados por mol del compuesto platinado (segunda columna de la tabla 25.2). Werner razonó que los iones Cl^- que precipitaron estaban libres (no coordinados), en tanto que los iones Cl^- que no precipitaron debían estar unidos al Pt, de modo que no precipitaban con los iones Ag^+. Werner también midió la conductancia de estos compuestos de las soluciones de concentración conocida. Al comparar estos datos con los de soluciones de los electrolitos simples, encontró el número de iones por unidad formular. Estos resultados se encuentran en la tercera columna. Al reunir las evidencias, concluyó que las fórmulas correctas eran las que aparecen en las dos últimas columnas. El NH_3 y el Cl^- que están dentro de los corchetes están unidos mediante enlaces dativos al ácido de Lewis, el ion Pt(IV).

La carga de un complejo es la suma del estado de oxidación del centro metálico y de las cargas de los ligandos.

Esta relación puede usarse para determinar o confirmar la carga de una especie compleja. Por ejemplo, la carga del $[Pt(NH_3)_6]^{4+}$ puede calcularse como sigue:

$$\text{Carga} = [\text{carga del Pt(IV)}] + 6 \times (\text{carga del } NH_3)$$
$$= (4+) + 6 \times (0) = 4+$$

La carga del $[Pt(NH_3)_4Cl_2]^{2+}$ es:

$$\text{Carga} = [\text{carga del Pt(IV)}] + 4 \times (\text{carga del } NH_3) + 2 \times (\text{carga del } Cl^-)$$
$$= (4+) + 4 \times (0) + 2 \times (1-) = 2+$$

El estado de oxidación del metal de transición es muy importante y se indica de varias maneras. La notación formal es utilizar números romanos entre paréntesis luego del símbolo del elemento, como en Pt(IV). Sin embargo, el estado de oxidación puede mostrarse de varias maneras equivalentes y de uso común: Pt(+4), Pt^{4+} y Pt^{IV}. El estado de oxidación de un átomo se indica siempre que el propio átomo aparezca con carga (Cu^{2+}, Rh^0, Co^{1+}). Para calcular el estado de oxidación de un metal de transición en un complejo de coordinación, debe conocerse la carga de los ligandos (comunmente neutros o aniónicos) y la carga total del complejo sin ningún contraión presente (o la carga del contraión si está presente). El lector puede practicar esta técnica si verifica que el estado de oxidación de todos los átomos de Pt de la tabla 25.2 es de +4.

© Charles D. Winters

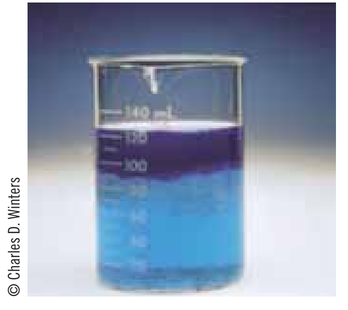
El color de los compuestos de coordinación depende de qué metales y ligandos están presentes. Desde la izquierda: el ion $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$ es púrpura; el ion $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$ es verde; el ion $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ es azul claro y el ion $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ es azul oscuro.

25.2 Complejos aminados

Los **complejos aminados** tienen moléculas de NH_3 unidas a iones metálicos. Como los complejos aminados son compuestos importantes, se describirán algunos de ellos con brevedad.

Casi todos los hidróxidos metálicos son insolubles en agua, de modo que, al inicio, la mayor parte de los iones metálicos reacciona con el NH_3 acuoso para formar los hidróxidos metálicos insolubles u óxidos hidratados.

$$2[NH_3(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons NH_4^+(ac) + OH^-(ac)]$$
$$Cu^{2+}(ac) + 2OH-(ac) \longrightarrow Cu(OH)_2(s)$$
$$\overline{Cu^{2+}(ac) + 2\,NH_3(ac) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow Cu(OH)_2(s) + 2NH_4^+(ac)}$$



© Charles D. Winters

La adición cuidadosa de NH_3 acuoso en la parte superior de una solución azul claro de iones Cu^{2+} (*parte inferior del vaso*) produce un precipitado blanco grisáceo de $Cu(OH_2)$ (*en medio*) y el complejo tetraamino soluble azul oscuro, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (*parte superior*).

En forma semejante,

$$Cr^{3+} + 3NH_3 + 3H_2O \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 3NH_4^+$$

En términos generales, esta reacción puede representarse como:

$$M^{n+} + nNH_3 + nH_2O \longrightarrow M(OH)_n(s) + nNH_4^+$$

donde M^{n+} representa todos los iones metálicos comunes *excepto* los cationes de las bases fuertes (cationes del grupo 1A y los miembros más pesados del grupo 2A: Ca^{2+}, Sr^{2+} y Ba^{2+}).

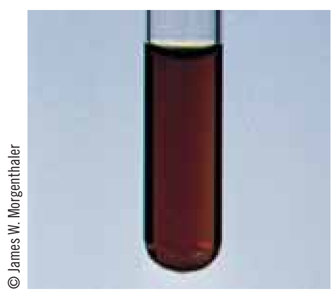
Los hidróxidos de algunos metales y algunos metaloides son anfóteros (consulte la sección 10.6). El NH_3 acuoso es una base débil ($K_b = 1.8 \times 10^{-5}$), de modo que la $[OH^-]$ es demasiado baja en la solución de amoniaco para disolver los hidróxidos anfóteros y formar complejos hidroxo.

Sin embargo, muchos de los hidróxidos metálicos se disuelven en un exceso de NH_3 acuoso para formar complejos aminados. Por ejemplo, los hidróxidos de cobre y de cobalto se disuelven con facilidad en un exceso de solución de amoniaco *acuoso*. Esto ocurre debido a la reacción del NH_3 (un ligando relativamente bueno) con los átomos metálicos para formar complejos aminados con carga.

$$Cu(OH)_2(s) + 4NH_3 \rightleftharpoons [Cu(NH_3)_4]^{2+} + 2OH^-$$

$$Co(OH)_2(s) + 6NH_3 \rightleftharpoons [Co(NH_3)_6]^{2+} + 2OH^-$$

© James W. Morgenthaler


© James W. Morgenthaler

El $Co(OH)_2$ (un compuesto azul que se torna gris con rapidez) se disuelve en exceso de NH_3 acuoso para formar iones $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ (*amarillo-naranja*).

Resulta interesante hacer notar que los hidróxidos metálicos que exhiben este comportamiento son los 12 metales que pertenecen a las familias del cobalto, níquel, cobre y zinc. Todos los cationes comunes de estos metales, excepto el Hg_2^{2+} (el cual se dismuta), forman complejos solubles en presencia de exceso de amoniaco acuoso (tabla 25.3).

Tabla 25.3 Iones metálicos comunes que forman complejos solubles con exceso de amoniaco acuoso[a]

Ion metálico	Hidróxido insoluble que se forma con NH_3 ac limitado	Ion complejo que se forma con NH_3 ac en exceso
Co^{2+}	$Co(OH)_2$	$[Co(NH_3)_6]^{2+}$
Co^{3+}	$Co(OH)_3$	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$
Ni^{2+}	$Ni(OH)_2$	$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$
Cu^{+}	$CuOH \longrightarrow \frac{1}{2} Cu_2O$[b]	$[Cu(NH_3)_2]^{+}$
Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$
Ag^{+}	$AgOH \longrightarrow \frac{1}{2} Ag_2O$[b]	$[Ag(NH_3)_2]^{+}$
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	$[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
Cd^{2+}	$Cd(OH)_2$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
Hg^{2+}	$Hg(OH)_2$	$[Hg(NH_3)_4]^{2+}$

[a]Los iones de Rh, Ir, Pd, Pt y Au muestran comportamiento semejante.
[b]El CuOH y el AgOH son inestables y se descomponen en los óxidos correspondientes.

25.3 Términos importantes

▶ La sustitución de los átomos de hidrógeno del PH_3 por grupos de hidrocarburos, como el metilo (CH_3) forman fosfinas (p. ej., $P(CH_3)_3$), las cuales son ligandos muy fuertes para los átomos, de la mitad al final, de los metales de transición. En general, cuanto más fuerte es la capacidad de donación del par no compartido del ligando, tanto más fuerte es el enlace dativo que se forma con el átomo metálico.

En los compuestos de coordinación, las bases de Lewis pueden ser moléculas, aniones o (muy rara vez) cationes. Éstas reciben el nombre de *ligandos* (del latín *ligare*, "unir"). Los **átomos donadores** de los ligandos son los átomos que donan pares de electrones a los metales. En ciertos casos no es posible identificar los átomos donadores, debido a que los electrones enlazantes no se localizan en átomos específicos. Algunas pequeñas moléculas orgánicas como el etileno, $H_2C = CH_2$, se unen a un metal de transición a través de los electrones π de su enlace doble. De hecho, cualquier ion o molécula con electrones π (enlaces dobles o triples) o pares no compartidos de electrones pueden actuar como ligando para un átomo o ion metálico. Cuanto mayor sea la energía de estos pares de electrones, mejor será la capacidad donadora del ligando y más fuerte el enlace metal-ligando. En la tabla 25.4 aparecen ejemplos de ligandos sencillos. Los ligandos que se pueden unir a un metal a través de un solo átomo donador a la vez son monodentados (del latín *dent*, "diente"). Los ligandos que tienen más de un donador unido mediante otros átomos (con frecuencia carbonos) para que los donadores puedan coordinarse al mismo metal reciben

Tabla 25.4 Ligandos sencillos típicos con su átomo donador sombreado

Molécula	Nombre	Nombre como ligando	Ion	Nombre	Nombre como ligando
$:NH_3$	amoniaco	amina	$:\ddot{Cl}:^-$	cloruro	cloro
$:\ddot{O}H_2$	agua	acuo	$:\ddot{F}:^-$	fluoruro	fluoro
$:C{\equiv}O:$	monóxido de carbono	carbonilo	$:C{\equiv}N:^-$	cianuro	ciano[a]
$:PH_3$	fosfina	fosfina	$:\ddot{O}H^-$	hidróxido	hidroxo
$:\dot{N}{=}\ddot{O}$	óxido de nitrógeno	nitrosilo	$:N(=\ddot{O})(-\ddot{O}:)^-$	nitrito	nitro[b]

[a]Los átomos de nitrógeno también funcionan como átomos donadores, y son el puente entre el ligando y el segundo centro metálico, pero sólo después de que el átomo de carbono se ha unido al centro metálico inicial.
[b]Los átomos de oxígeno también pueden funcionar como átomos donadores, en cuyo caso el nombre del ligando es "nitrito".

el nombre de **quelantes** o **ligandos quelantes**. Los ligandos quelantes que pueden unirse de manera simultánea a través de más de un átomo donador son **polidentados**. Los ligandos polidentados que se unen a través de dos, tres, cuatro, cinco o seis átomos donadores reciben el nombre de *bidentados*, *tridentados*, *cuadridentados*, *quincuadentados* (o *pentadentados*) y *hexadentados*, respectivamente. Los complejos que se componen de un átomo o ion metálico y un ligando polidentado reciben el nombre de *complejos quelato* (del griego *chele*, "pinza"). Los ligandos quelantes son considerablemente menos propensos a disociarse del metal en comparación con los ligandos monodentados que tienen fuerzas de enlace similares debido a los efectos cinéticos. Si el grupo donador se disocia, los átomos que lo conectan con el resto del ligando lo mantienen cercano al metal. Esto hace que sea más probable recoordinarlo con el metal.

El **número de coordinación** de un ion o átomo metálico de un complejo es el número de átomos donadores al cual está coordinado, que no necesariamente es igual al número de ligandos. La **esfera de coordinación** comprende al metal o ion metálico (llamado **átomo central**) y sus ligandos, pero no a los contraiones no coordinados. Por ejemplo, la esfera de coordinación del cloruro de hexaaminocobalto(III), $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, es el ion hexaaminocobalto(III), $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. Los contraiones de cloruro no están unidos al centro de Co y, en este caso, no están actuando como ligandos. Estos términos se ilustran en la tabla 25.5.

25.4 Nomenclatura

La Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por su sigla en inglés) adoptó una serie de reglas para dar nombre a los compuestos de coordinación. Estas reglas se basan en las diseñadas originalmente por Werner.

1. Los cationes siempre se mencionan antes que los aniones, con un espacio entre sus nombres.
2. Para dar nombre a la esfera de coordinación, los ligandos se mencionan en orden alfabético. Mediante los prefijos di = 2, tri = 3, tetra = 4, penta = 5, hexa = 6, y así sucesivamente, se especifica el número de cada ligando *sencillo* (monodentado). Por ejemplo, en dicloro, el "di" indica que dos iones Cl^- actúan como ligandos. En ligandos complicados (p. ej., agentes quelantes polidentados) se emplean otros prefijos, entre ellos: bis = 2, tris = 3, tetraquis = 4, pentaquis = 5 y hexaquis = 6. El nombre de ligandos complicados se escribe entre paréntesis. Los prefijos numéricos no se consideran en la alfabetización. Cuando el prefijo denota el número de sustituyentes de un ligando sencillo, como en la dimetilamina, $NH(CH_3)_2$, éste *se* emplea en la alfabetización de ligandos.
3. Los nombres de los ligandos aniónicos terminan con el sufijo –o. Por ejemplo, F^-, fluoro; OH^-, hidroxo; O^{2-}, oxo; S^{2-}, sulfuro; $CO_3{}^{2-}$, carbonato; CN^-, ciano; $SO_4{}^{2-}$, sulfato; $NO_3{}^-$, nitrato; $S_2O_3{}^{2-}$, tiosulfato.
4. El nombre de los ligandos neutros no cambia; excepto en cuatro casos importantes: NH_3, amino; H_2O, acuo; CO, carbonilo; y NO, nitrosilo.
5. Algunos metales exhiben estados de oxidación variables. El número de oxidación de dicho metal se indica con un número romano entre paréntesis en seguida del nombre del ion o molécula compleja.
6. El sufijo "ato" que aparece al final del nombre de un complejo significa que se trata de un anión. Si el complejo es neutro o catiónico, no se usa ningún sufijo. La raíz del nombre en inglés se emplea de manera rutinaria para nombrar el metal; sin embargo, cuando resulta complicado nombrar un anión, se emplea la raíz latina. Por ejemplo, se usa "ferrato" en lugar de "hierrato", y "plumbato" en lugar de "plomato" (consulte la tabla 25.6).

Los ejemplos siguientes ilustran estas reglas.

$K_2[Cu(CN)_4]$	tetracianocuprato de potasio(II)
$[Ag(NH_3)_2]Cl$	cloruro de diaminoplata
$[Cr(OH_2)_6](NO_3)_3$	nitrato de hexaacuocromo(III)
$[Co(en)_2Br_2]Cl$	cloruro de dibromobis(etilendiamina)cobalto(III)
$Na[Al(OH)_4]$	tetrahidroxoaluminato de sodio
$Ni(CO)_4$	tetracarboniloníquel(0)

Tabla 25.6 Nombre de algunos metales en aniones complejos

Metal	Nombre* del metal en aniones complejos
aluminio	aluminato
antimonio	antimoniato
cromo	cromato
cobalto	cobaltato
cobre	*cu*prato
oro	*au*rato
hierro	*ferr*ato
plomo	*plum*bato
manganeso	manganato
níquel	niquelato
platino	platinato
plata	*argent*ato
estaño	*estan*ato
zinc	zincato

*La raíz que conserva el nombre en latín de algunos metales aparece en cursivas.

NALICE

El término *amina* indica la presencia del amoniaco como ligando. Difiere del término *amina*, el cual designa algunos compuestos orgánicos (consulte la sección 23.12) que se derivan del amoniaco.

► El estado de oxidación del aluminio no aparece debido a que siempre es de +3.

Tabla 25.5 Algunos ligandos y esferas de coordinación (complejos)

Ligando(s)	Clasificación	Esfera de coordinación	Número de coordinación de M	Número de oxidación de M
NH_3 amina	monodentado	$[Co(NH_3)_6]^{3+}$ hexaaminocobalto(III)	6	+3
$H_2N—CH_2—CH_2—NH_2$ (o N N) etilendiamina (en)	bidentado	$[Co(en)_3]^{3+}$ ion tris(etilendiamina)cobalto(III)	6	+3
Br^- bromo; $H_2N — CH_2 — CH_2 — NH_2$ etilendiamina (en)	monodentado; bidentado	$[Cu(en)Br_2]$ (carga 0) dibromoetilendiaminacobre(II)	4	+2
$H_2N—(CH_2)_2—N(H)—(CH_2)_2—NH_2$ (o N N N) dietilentriamina (dien)	tridentado	$[Fe(dien)_2]^{3+}$ ion bis(dietilentriamina)hierro (III)	6	+3
$(^-O(O=)C—CH_2)_2N—(CH_2)_2—N(CH_2—C(=O)O^-)_2$ etilendiaminotetraacetato (edta)	hexadentado	$[Co(edta)]^-$ ion (etilendiaminotetraacetato) cobaltato(III)	6	+3

$[Pt(NH_3)_4][PtCl_6]$	hexacloroplatinato(IV) de tetraaminoplatino(II)
$K_4[Ni(CN)_2(ox)_2]$	dicianobis(oxalato)niquelato(II) de potasio
$[Cu(NH_3)_2(en)]Br_2$	bromuro de diamino(etilendiamina)cobre(II)
$Na_2[Sn(OH)_6]$	hexahidroxoestanato de sodio(IV)
$[Co(en)_3](NO_3)_3$	nitrato de tris(etilendiamina)cobalto(III)
$[Co(NH_3)_4(OH_2)Cl]Cl_2$	cloruro de tetraaminoacuoclorocobalto(III)

▶ La abreviatura *ox* representa el ion oxalato$(COO)_2^{2-}$ o $C_2O_4^{2-}$, el cual funciona usualmente como ligando quelante.

Tabla 25.7 Geometría idealizada de diversos números de coordinación

Número de coordinación	Geometría	Ejemplos	Modelo
2	Lineal	$[Ag(NH_3)_2]^+$ $[Cu(CN)_2]^-$	$[Ag(NH_3)_2]^+$
4	Tetraédrica	$[Zn(CN)_4]^{2-}$ $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$	$[Cd(NH_3)_4]^{2+}$
4	Cuadrada plana	$[Ni(CN)_4]^{2-}$ $[Cu(OH_2)_4]^{2+}$ $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$	$[Cu(OH_2)_4]^{2+}$
5	Bipiramidal trigonal	$Fe(CO)_5$ $[CuCl_5]^{3-}$	$Fe(CO)_5$
5	Piramidal cuadrada	$[Ni(CN)_5]^{3-}$ $[MnCl_5]^{3-}$	$[MnCl_5]^{3-}$
6	Octaédrica	$[Fe(CN)_6]^{4-}$ $[Fe(OH_2)_6]^{2+}$	$[Fe(CN)_6]^{4-}$

25.5 Estructura

El número de coordinación del metal determina casi en su mayor parte la estructura de los compuestos de coordinación. La estructura de muchos de ellos se asemeja a la de las moléculas y iones sencillos que se estudiaron en el capítulo 8. Los pares de electrones no compartidos en los orbitales *d* suelen influir muy poco en la geometría debido a que, en general, predomina el tamaño de los átomos de los ligandos. La tabla 25.7 resume la geometría de los números de coordinación comunes.

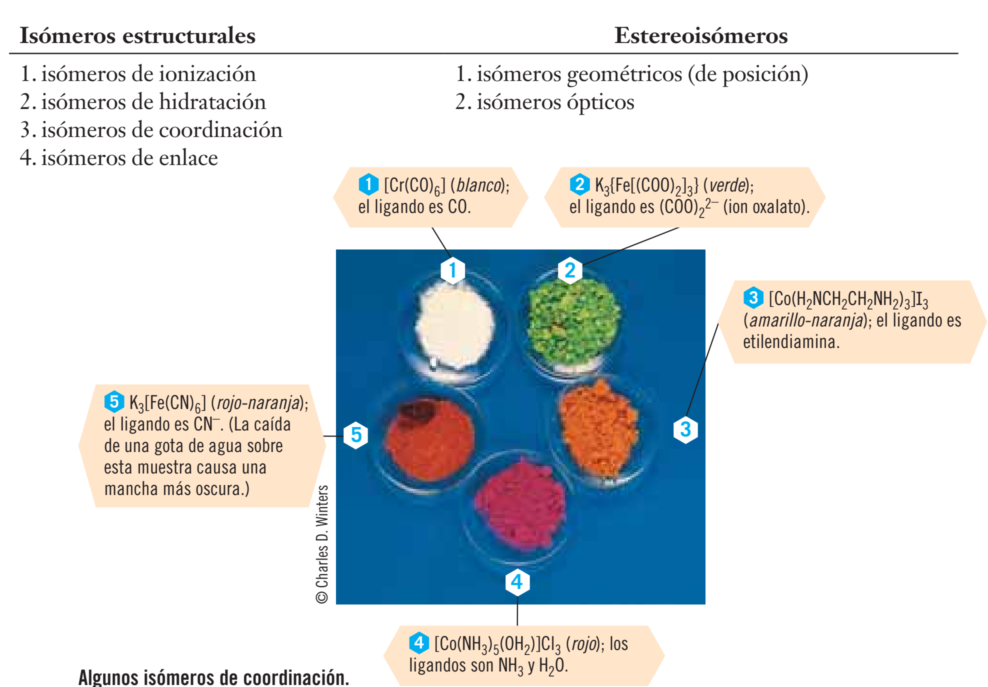
Tanto la geometría tetraédrica como la *cuadrada plana* son comunes en complejos con número de coordinación 4. La geometría cuadrada plana se ve favorecida por complejos de Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu y Au cuando el metal está en el estado electrónico d^8. Ligandos más grandes pueden ocasionar que la geometría cuadrada plana se distorsione y se vuelva tetraédrica. La geometría tetraédrica se ve favorecida por la mayoría de los complejos metálicos con cuatro ligandos. En el número de coordinación 5, es común tanto la estructura bipiramidal trigonal como la piramidal cuadrada. Se conocen complejos de los metales de transición con números de coordinación hasta de 7, 8 y 9. La geometría que se muestra en la tabla 25.7 es la geometría ideal. La estructura real algunas veces se distorsiona, en especial si todos los ligandos no son iguales. Por lo general, la distorsión se debe a que los ligandos más grandes chocan entre sí (*efectos estéricos*) y a veces se debe a la repulsión entre ligandos aniónicos de menor tamaño.

Isomería en compuestos de coordinación

Como vimos en los capítulos 23 y 24, los **isómeros** son compuestos diferentes que tienen la misma fórmula molecular; poseen igual número y tipo de átomos distribuidos de diferentes maneras. El término *isómero* viene de la palabra griega que significa "partes iguales". *Debido a que su estructura es diferente, los isómeros tienen propiedades físicas y químicas distintas.* Aquí, la discusión se limitará a la isomería que genera la distribución diferente de los ligandos en torno al ion metálico central.

Existen dos tipos principales de isómeros: los isómeros estructurales (de constitución) y los estereoisómeros. En los compuestos de coordinación, cada tipo puede subdividirse como se verá a continuación.

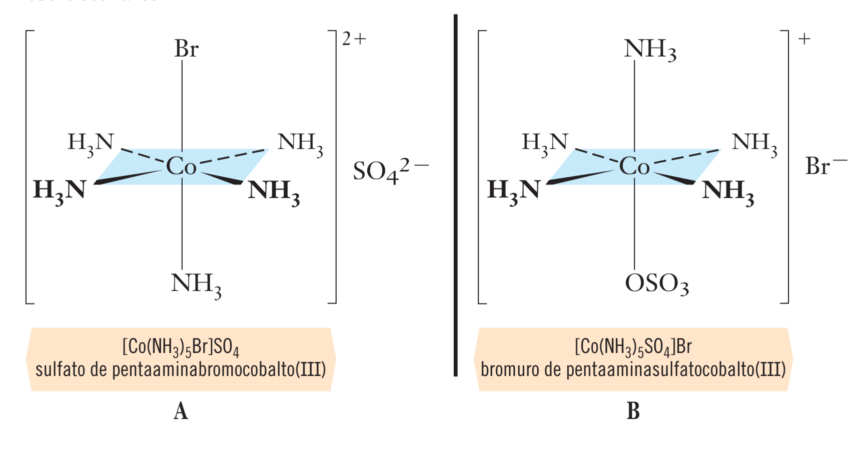
Isómeros estructurales	Estereoisómeros
1. isómeros de ionización	1. isómeros geométricos (de posición)
2. isómeros de hidratación	2. isómeros ópticos
3. isómeros de coordinación	
4. isómeros de enlace	



Algunos isómeros de coordinación.

La diferencia entre **isómeros estructurales** comprende más de una esfera de coordinación o átomos donadores distintos del mismo ligando. Dichos isómeros tienen una *secuencia de enlace distinta átomo-átomo*. Los estereoisómeros sencillos de los compuestos de coordinación sólo se

componen de una esfera de coordinación y los mismos ligandos y átomos donadores. Antes de estudiar los estereoisómeros, en la siguiente sección se describirán los cuatro tipos de isómeros estructurales.



[Co(NH3)5Br]SO4
sulfato de pentaaminabromocobalto(III)
A

[Co(NH3)5SO4]Br
bromuro de pentaaminasulfatocobalto(III)
B

▶ Los isómeros, como los que se muestran aquí, *pueden existir o no* en equilibrio en la misma solución. Es común que estos isómeros se formen en reacciones distintas.

▶ El ligando sulfato se escribe como OSO_3 para hacer notar que está coordinado a través de un par no compartido de uno de los átomos de O.

25.6 Isómeros estructurales (de constitución)

Isómeros de ionización (intercambio ion-ion)

Estos isómeros resultan del intercambio de iones dentro y fuera de la esfera de coordinación. Por ejemplo, el $[Co(NH_3)_5Br]SO_4$ rojo-violeta y el $[Co(NH_3)_5SO_4]Br$ rojo, que se muestran en la figura anterior, son isómeros de ionización.

En la estructura **A**, el ion SO_4^{2-} está libre y no está unido al ion cobalto(III). Una solución de **A** reacciona con facilidad con solución de cloruro de bario, $BaCl_2$, y precipita $BaSO_4$, pero no reacciona con facilidad con $AgNO_3$. En la estructura **B**, el ion SO_4^{2-} está unido al ion cobalto(III) y por eso no reacciona con $BaCl_2$ en solución acuosa. Sin embargo, el ion Br^- está libre y una solución de **B** reacciona con $AgNO_3$ dando un precipitado de AgBr. La conductividad eléctrica de soluciones *equimolares* de **A** y **B** es diferente. La solución de sulfato, **A**, conduce mejor la corriente eléctrica porque la carga de sus iones es 2+ y 2−, en lugar de 1+ y 1−. Otros ejemplos de este tipo de isómeros son:

$[Pt(NH_3)_4Cl_2]Br_2$	y	$[Pt(NH_3)_4Br_2]Cl_2$
$[Pt(NH_3)_4SO_4](OH)_2$	y	$[Pt(NH_3)_4(OH)_2]SO_4$
$[Co(NH_3)_5NO_2]SO_4$	y	$[Co(NH_3)_5SO_4]NO_2$
$[Cr(NH_3)_5SO_4]Br$	y	$[Cr(NH_3)_5Br]SO_4$

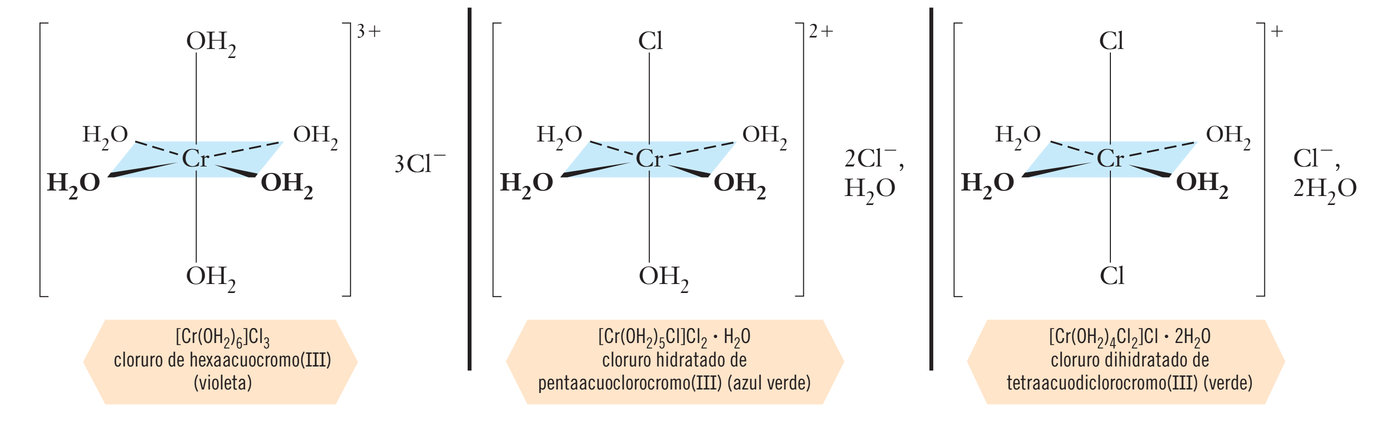
▶ Recuerde que $BaSO_4$ ($K_{ps} = 1.1 \times 10^{-10}$) y AgBr ($K_{ps} = 3.3 \times 10^{-13}$) se clasifican como insolubles en H_2O, en tanto que el $BaBr_2$ es soluble y el Ag_2SO_4 ($K_{ps} = 1.7 \times 10^{-5}$) es moderadamente soluble.

A: $Ba^{2+} + SO_4^{2-} \longrightarrow BaSO_4(s)$
$Ag^+ + SO_4^{2-} \longrightarrow$ no rxn

B: $Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr(s)$
$Ba^{2+} + Br^- \longrightarrow$ no rxn

Isómeros de hidratación

En ciertos complejos cristalinos, el agua puede estar *dentro* o *fuera* de la esfera de coordinación. Por ejemplo, cuando las soluciones de los tres isómeros de hidratación siguientes se tratan con un exceso de $AgNO_3$(ac), se forman tres, dos y una mol de precipitado de AgCl, respectivamente, por mol de complejo. Los cationes Ag reaccionan con rapidez sólo con los aniones cloruro "libres" que no están coordinados al átomo de Cr.



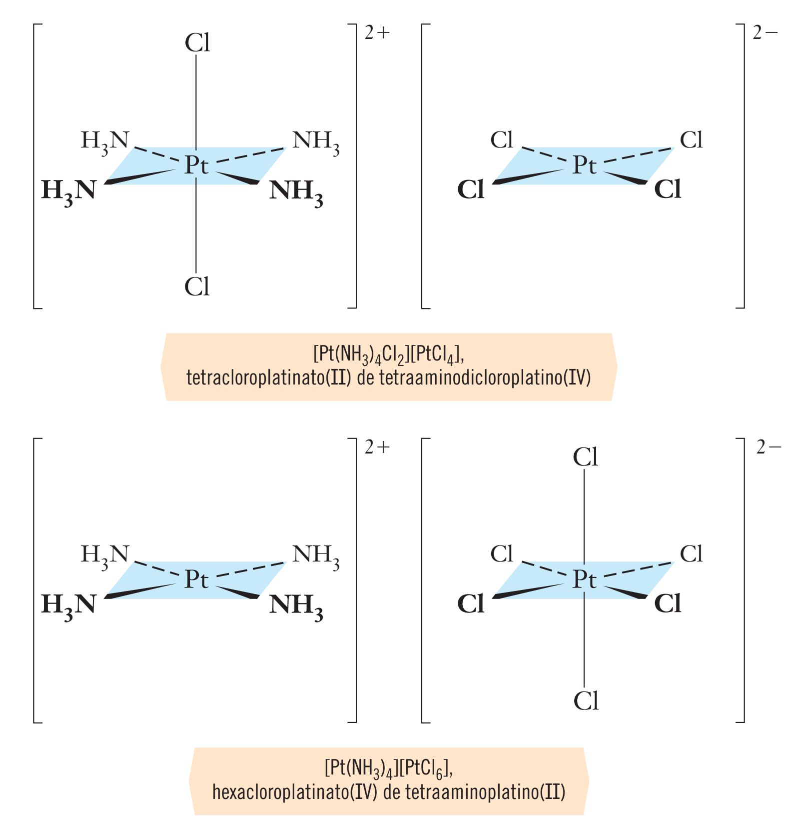
$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$
cloruro de hexaacuocromo(III) (violeta)

$[Cr(OH_2)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$
cloruro hidratado de pentaacuoclorocromo(III) (azul verde)

$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl \cdot 2H_2O$
cloruro dihidratado de tetraacuodiclorocromo(III) (verde)

Isómeros de coordinación

La isomería de coordinación puede presentarse en compuestos que contienen tanto cationes complejos como aniones complejos. En estos isómeros hay intercambio de ligandos entre el catión y el anión, esto es, entre esferas de coordinación. Un ejemplo de isómeros de coordinación es el siguiente.



Dos isómeros de coordinación

Isómeros de enlace

Ciertos ligandos pueden unirse a iones metálicos en más de una manera. Un ejemplo de este tipo de ligando es el nitro, $—NO_2^-$, y el nitrito, $—ONO^-$. En estas representaciones, los átomos donadores son los de la izquierda. En la siguiente página se muestra un ejemplo de isómeros de enlace.

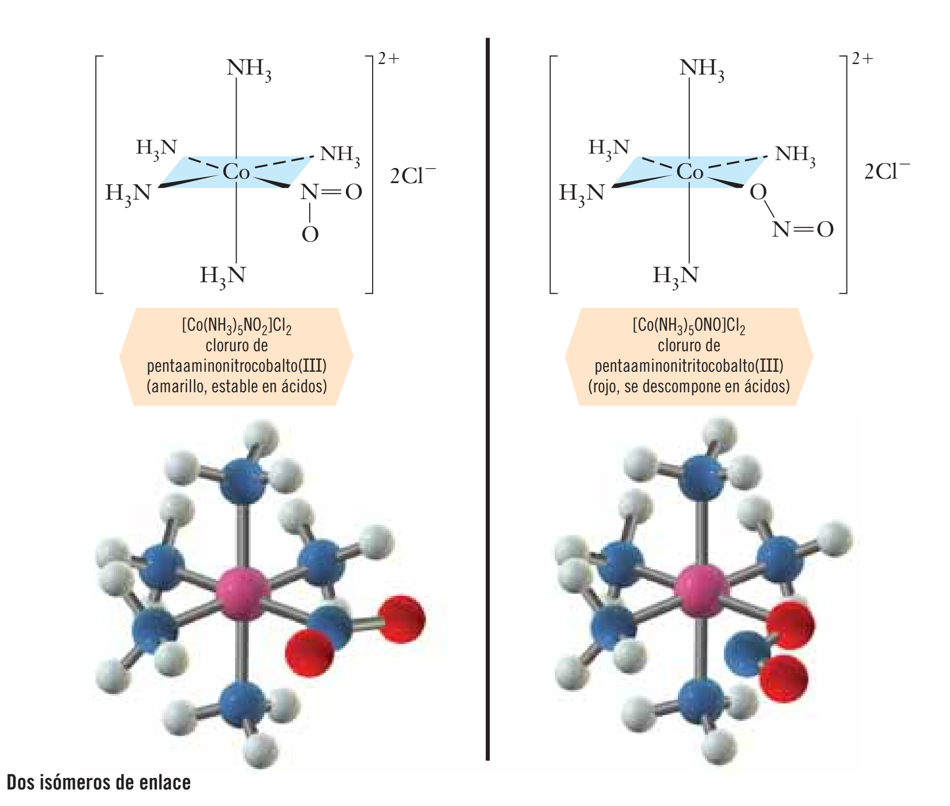
25.7 Estereoisómeros

▶ Un complejo con un número de coordinación 2 o 3 que sólo tiene *ligandos sencillos* únicamente puede tener una distribución espacial. Se invita al lector a que construya modelos para verificar esto.

Los compuestos que tienen átomos iguales y la misma secuencia de enlace átomo-átomo, y que sólo difieren en la distribución espacial de los átomos respecto del átomo central, son **estereoisómeros**. Los complejos que sólo poseen ligandos *sencillos* pueden existir como estereoisómeros *sólo si* su número de coordinación es 4 o mayor. Entre los complejos de coordinación, los números de coordinación más comunes son 4 y 6, de modo que estos se usarán para ilustrar la estereoisomería.

Isómeros geométricos (*cis-trans*)

En los **isómeros geométricos**, o **isómeros *cis-trans***, de los *compuestos de coordinación*, los mismos ligandos están distribuidos en orden diferente dentro de la esfera de coordinación. La isomería geométrica tiene lugar cuando los átomos o grupos de átomos pueden distribuirse en ambos lados de una estructura rígida. *Cis* significa "adyacente a" y *trans* significa "en el lado opuesto de". A continuación se muestran los isómeros *cis*-diaminodicloroplatino(II) y *trans*-diaminodicloroplatino(II).

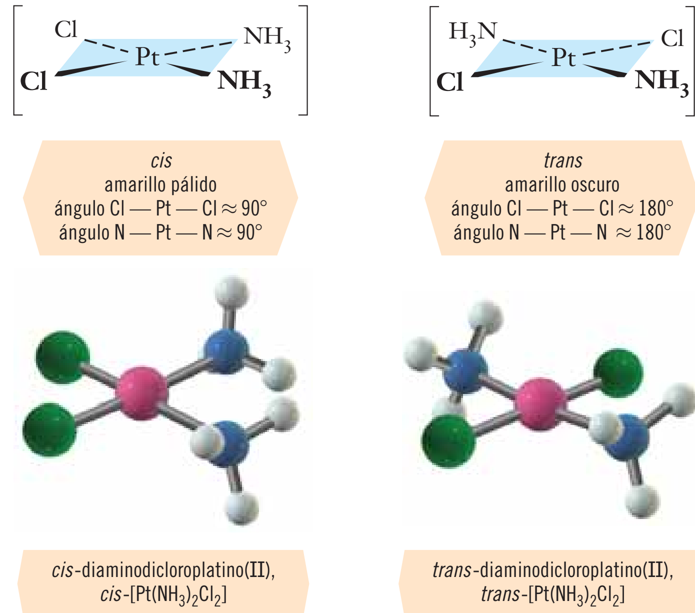


Dos isómeros de enlace

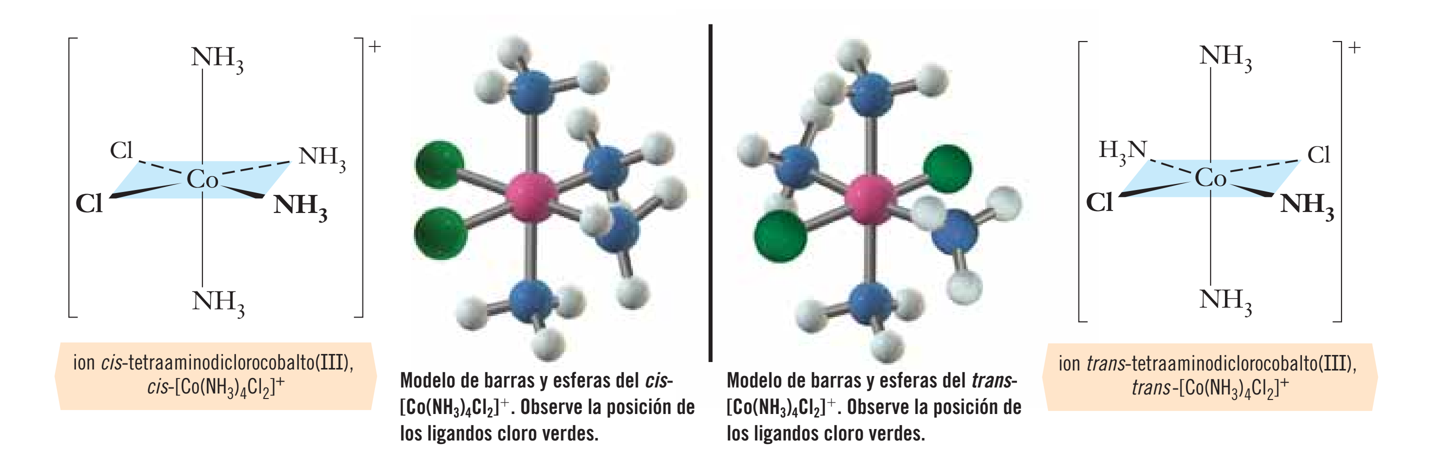
En el isómero *cis*, los grupos cloro están más cercanos entre sí (del mismo lado del cuadrado), que en el isómero *trans*. Los grupos amino también están más cercanos entre sí en el complejo *cis*.

▶ La isomería *cis-trans* no es posible en complejos tetraédricos, en los cuales todos los ángulos son (idealmente) de 109.5º.

▶ En la quimioterapia contra el cáncer, el isómero *cis* (conocido en medicina como "cisplatino") se ha utilizado con éxito. El isómero *trans* no posee dicha actividad.



La isomería geométrica es posible en complejos octaédricos. Por ejemplo, los complejos de tipo MA_4B_2 pueden existir en dos formas isómeras. Considere como ejemplo el ion complejo $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$. Los dos ligandos iguales (Cl^-) pueden ser *cis* o *trans* entre sí. El color de estos dos complejos es diferente: las soluciones y las sales del isómero *cis* son violetas y las del isómero *trans* son verdes.



Los complejos que tienen ligandos bidentados como la etilendiamina también presentan este tipo de isomería, como se muestra en la figura 25.2.

Los complejos octaédricos de fórmula general MA_3B_3 pueden exhibir otro tipo de isomería geométrica que recibe el nombre de isomería *mer-fac*. Ésta puede ilustrarse con el ion complejo $[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ (consulte la tabla 25.2). En un isómero, los tres ligandos semejantes (p. ej., los ligandos Cl^-) ocupan los vértices de una cara triangular de un octaedro; éste es el isómero *fac* (de *facial*). En el otro isómero, los tres ligandos semejantes se encuentran en el mismo plano; éste es el isómero *mer* (llamado así debido a que el plano es análogo a un meridiano de un globo terráqueo) (véase la figura 25.3).

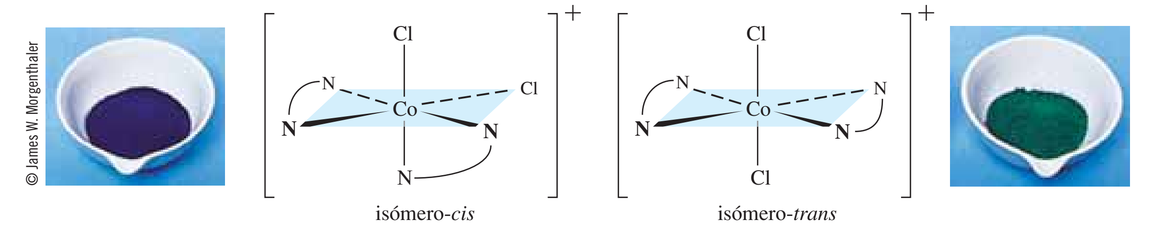


Figura 25.2 El ion diclorobis(etilendiamina)cobalto(III), $[Co(en)_2Cl_2]^+$, existe en forma de un par de isómeros *cis–trans*. La etilendiamina se representa como N⌒N. El perclorato de *cis*-diclorobis(etilendiamina) cobalto(III), $[Co(en)_2Cl_2]ClO_4$, es púrpura. El cloruro de *trans*-diclorobis(etilendiamina)cobalto(III), $[Co(en)_2Cl_2]Cl$, es verde.

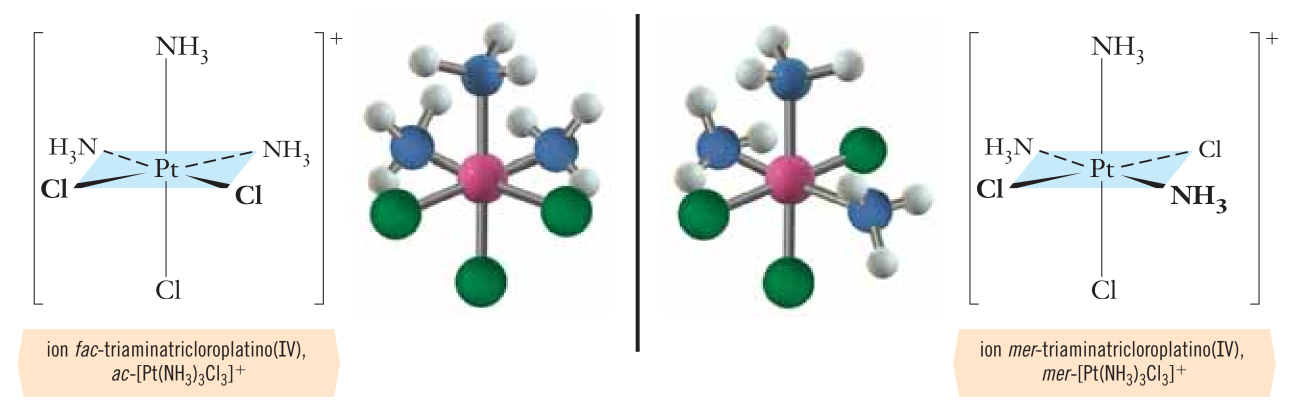
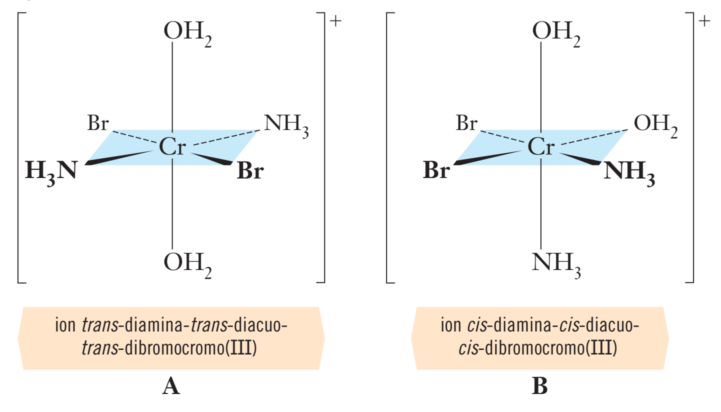


Figura 25.3 Modelos de barras y esferas del *fac*$-[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ (*izquierda*) y *mer*-$[Pt(NH_3)_3Cl_3]^+$ (*derecha*). Los tres ligandos cloro del isómero *fac* ocupan una cara triangular del octaedro y los tres ligandos amina se hallan en la cara triangular opuesta. El isómero *mer* tiene los ligandos cloro en un meridiano (en un plano) y los tres ligandos amina en un meridiano perpendicular.

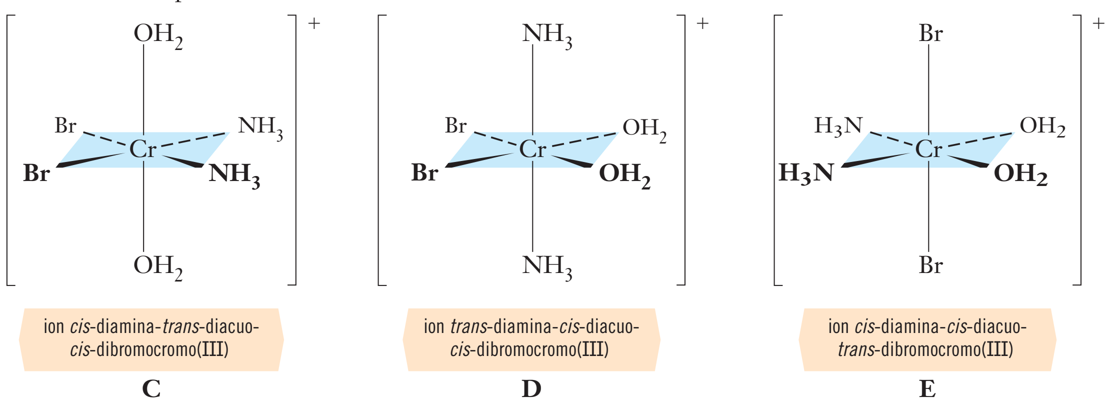
Los complejos de tipo $[MA_2B_2C_2]$ pueden existir en varias formas isoméricas. Considere como ejemplo el $[Cr(OH_2)_2(NH_3)_2Br_2]^+$. Primero, los miembros de los tres pares de ligandos iguales pueden ser *trans* entre sí (**A**) o *cis* entre sí (**B**).



ion *trans*-diamina-*trans*-diacuo-*trans*-dibromocromo(III)
A

ion *cis*-diamina-*cis*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III)
B

Por lo tanto, los miembros de uno de los pares pueden ser *trans* entre sí, pero los miembros de los otros dos pares son *cis*.



ion *cis*-diamina-*trans*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III)
C

ion *trans*-diamina-*cis*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III)
D

ion *cis*-diamina-*cis*-diacuo-*trans*-dibromocromo(III)
E

En **C**, sólo los dos ligandos H_2O están en posición *trans*; en **D**, sólo los ligandos NH_3 son *trans*; y en **E**, sólo los dos ligandos Br− son *trans*.

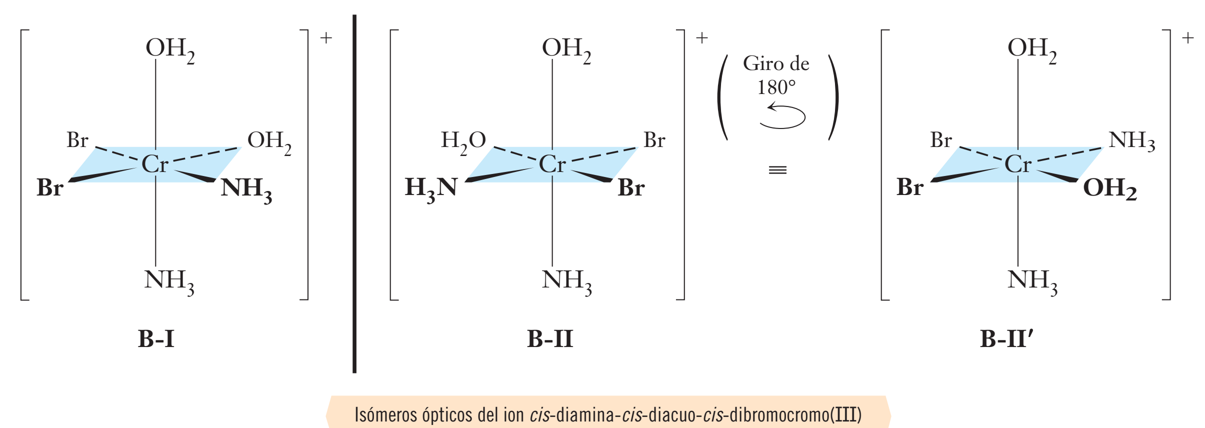
Si continúa el intercambio de la posición de los ligandos, no se generan nuevos isómeros geométricos. Sin embargo, uno de los cinco isómeros geométricos (**B**) puede existir en dos formas diferentes que reciben el nombre de *isómeros ópticos*.

▶ No existe el isómero *trans-trans-cis*. ¿Por qué?

Isómeros ópticos

El isómero geométrico (**B**) *cis*-diamina-*cis*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III) existe en dos formas cuya relación entre sí es la de la mano derecha con la mano izquierda. Las manos son imágenes especulares que *no pueden superponerse* entre sí y reciben el nombre de **isómeros ópticos** o **enantiómeros**.

▶ Un objeto que no puede superponerse con su imagen especular se dice que es *quiral* (consulte la sección 24.2).



Isómeros ópticos del ion *cis*-diamina-*cis*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III)

▶ Alfred Werner fue el primero que demostró la actividad óptica de un compuesto inorgánico (no de origen biológico). Con esta demostración silenció a los críticos de su teoría de los compuestos de coordinación y, en su opinión, fue su mayor logro. Muchos años antes, Louis Pasteur había demostrado el fenómeno de la actividad óptica en compuestos orgánicos de origen biológico.

Los complejos **B-I** y **B-II** son imágenes especulares entre sí. Para advertir que no son idénticos, imagínese el giro de 180° de **B-II** en torno de su eje vertical (**B-II'**), de modo que los ligandos Br^- estén ambos a la izquierda, como lo están en **B-I**. Entonces, el ligando OH_2 de **B-II´** ocuparía la posición frontal derecha y el ligando NH_3 ocuparía la posición trasera derecha del mismo; por lo tanto, no es igual que **B-I**. Ninguna rotación de **B-II** lo hace idéntico a **B-I**. En consecuencia, estas dos distribuciones no son imágenes especulares superponibles entre sí. En la figura 25.4 aparecen modelos de barras y esferas de estos dos complejos.

Los isómeros ópticos interactúan con la luz polarizada de varias maneras. Una solución equimolar de cada isómero por separado hace girar el *plano de luz polarizada* (véanse las figuras 25.5 y 25.6) en igual magnitud, pero en dirección opuesta. Una solución es **dextrógira** (cuando lo hace girar a la *derecha*) y la otra es **levógira** (cuando lo hace girar a la *izquierda*). Los isómeros ópticos reciben el nombre de isómeros *dextro* y *levo*.

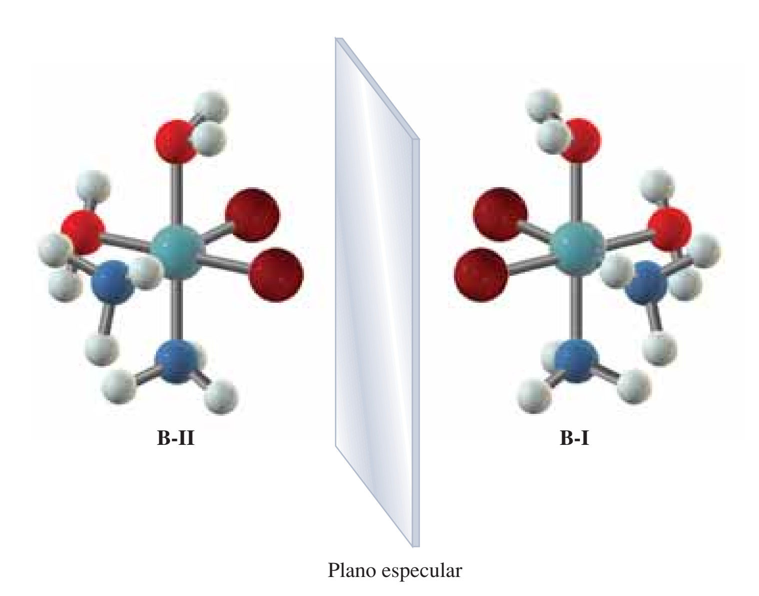


Figura 25.4 Modelos de los isómeros ópticos del ion *cis*-diamina-*cis*-diacuo-*cis*-dibromocromo(III).

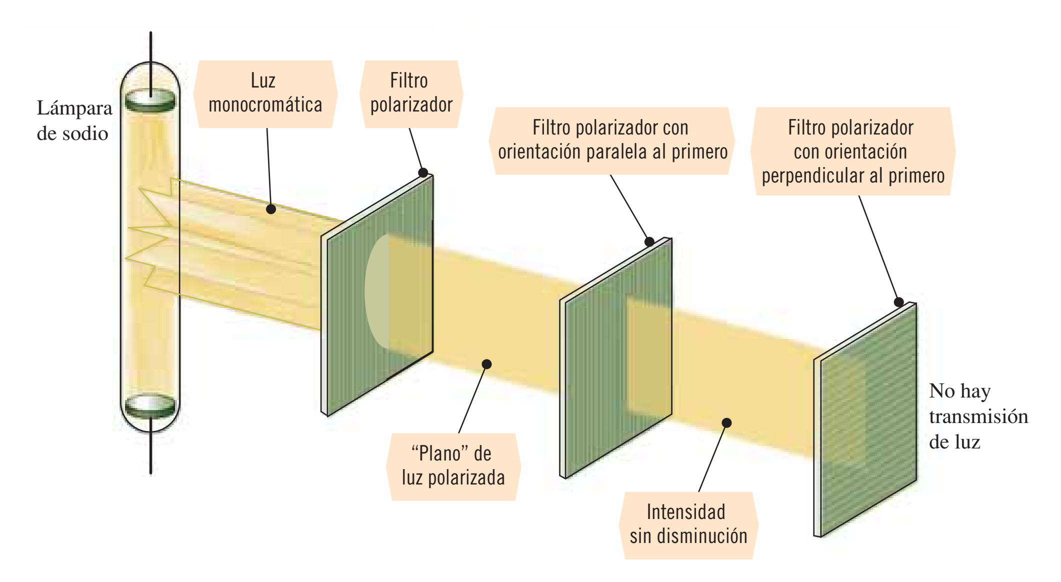


Figura 25.5 La luz solar o de una lámpara se compone de ondas electromagnéticas que vibran en todas direcciones en forma perpendicular a la dirección de su trayectoria. Los filtros polarizadores absorben todas las ondas excepto las que vibran en un solo plano. Toda esta luz polarizada en un plano que pasó por el primer filtro polarizador también se hace pasar por el segundo filtro paralelo. El tercer filtro polarizador, cuyo plano de polarización es perpendicular al primero, absorbe por completo la luz polarizada.

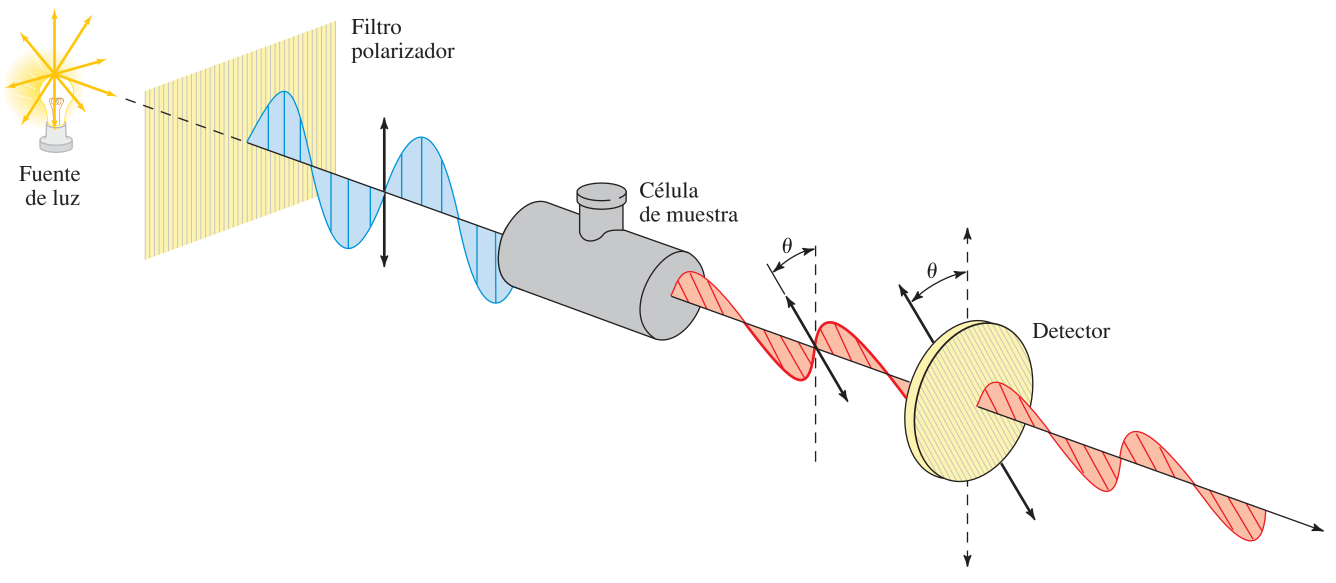
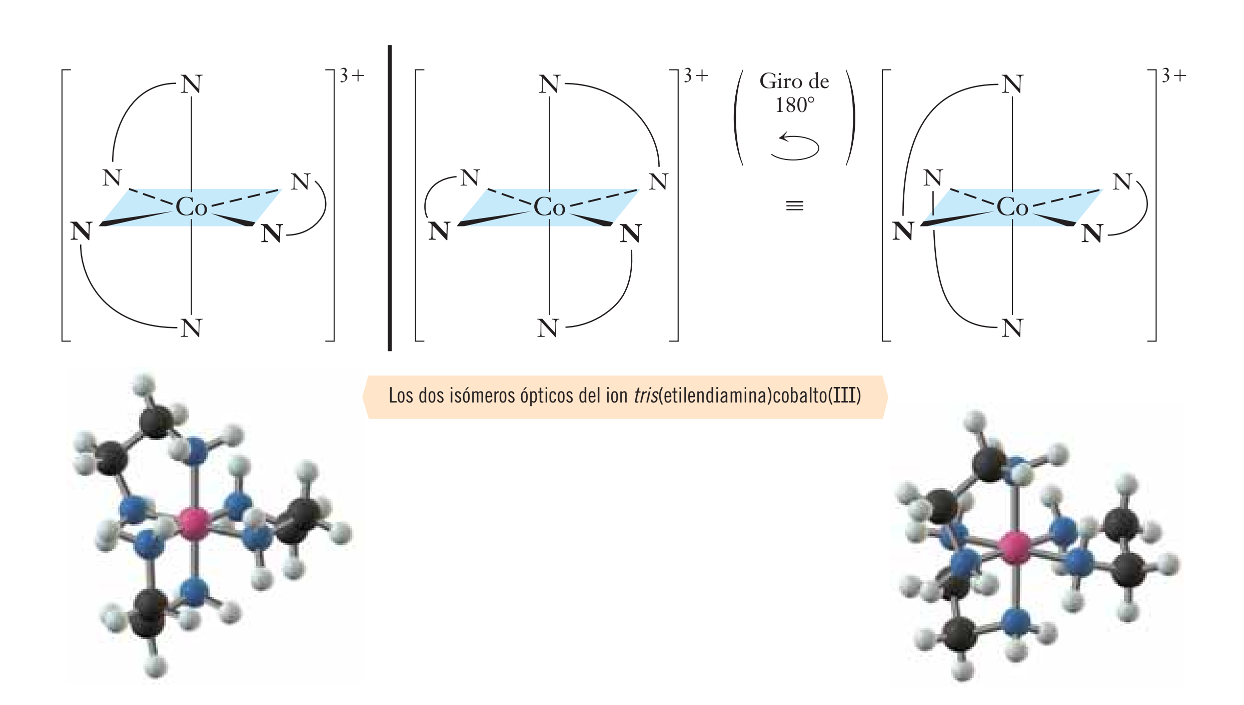


Figura 25.6 Fundamentos de un **polarímetro**. El plano de polarización de la luz polarizada en un plano gira cierto ángulo (θ) a medida que atraviesa un medio con actividad óptica. Las especies que hacen girar el plano de la luz polarizada a la derecha (en el sentido de las manecillas del reloj, como se muestra aquí) son dextrógiras, y las que lo hacen girar a la izquierda son levógiras.

El fenómeno mediante el cual gira el plano de la luz polarizada se conoce con el nombre de **actividad óptica**. Ésta puede medirse con un aparato llamado polarímetro (véase la figura 25.6) o con instrumentos más sofisticados. Una solución que contenga igual cantidad de los dos isómeros es una **mezcla racémica**. Los efectos iguales y opuestos de los dos isómeros se anulan exactamente y, por lo tanto, esta solución no hace girar el plano de la luz polarizada. Para exhibir actividad óptica, los isómeros *dextro* y *levo* deben separarse. Esto se hace mediante diversos procesos químicos o físicos que en conjunto se conocen como *resolución óptica*.

A continuación otro par de isómeros ópticos, cada uno de los cuales contiene tres ligandos bidentados.



Enlace en compuestos de coordinación

Las teorías del enlace de los compuestos de coordinación deben poder explicar las características estructurales, color y propiedades magnéticas. La primera teoría que se aceptó fue la teoría del enlace de valencia (consulte el capítulo 8). Con esta teoría pueden explicarse las propiedades estructurales y magnéticas, pero no ofrece explicación alguna sobre la gama tan amplia de colores de los compuestos de coordinación. La **teoría del campo cristalino** ofrece explicaciones satisfactorias sobre el color, así como de las propiedades estructurales y magnéticas de muchos compuestos de coordinación. Por lo tanto, esta teoría se estudiará en lo que resta de este capítulo.

▶ La teoría moderna del campo de los ligandos se basa en la teoría del campo cristalino. En esta teoría se atribuye un carácter covalente parcial y un carácter iónico parcial a los enlaces. Esta teoría es mucho más complicada y no se presentará aquí.

25.8 Teoría del campo cristalino

Entre 1919 y al principio de la década de 1930, Hans Bethe (1906-2005) y J. H. van Vleck (1899-1980) desarrollaron la teoría del campo cristalino. Sin embargo, se comenzó a utilizar hasta 1950. En su forma original, se consideraba que los enlaces entre el ligando y el metal eran totalmente iónicos.

En un ion metálico rodeado de ligandos, los orbitales *d* son de mayor energía que en un ion metálico individual. Si los electrones circundantes estuvieran distribuidos de manera uniforme en torno al ion metálico, la energía de *todos* los cinco orbitales *d* aumentaría en la misma magnitud (un *campo cristalino esférico*). Debido a que los ligandos se aproximan al ion metal en dirección distinta, su efecto es diferente sobre los distintos orbitales *d*. En este capítulo se ilustrará la aplicación de estas ideas a complejos con número de coordinación 6 (*campo cristalino octaédrico*).

▶ La designación e_g (para $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}) y t_{2g} (para d_{xz}, d_{yz} y d_{xy}) se refiere a la simetría de estos orbitales *d* de un complejo octaédrico.

▶ Recuerde que los orbitales degenerados son orbitales de igual energía.

Los orbitales d_{z^2} y $d_{x^2-y^2}$ están dirigidos a lo largo de los ejes perpendiculares entre sí, *x*, *y* y *z* (véase la figura 25.5). Como grupo, estos orbitales reciben el nombre de **orbitales e_g**. En conjunto, los orbitales d_{xz}, d_{yz} y d_{xy} se llaman **orbitales t_{2g}** y se encuentran entre los ejes. Los átomos donadores de los ligandos se aproximan a lo largo de los ejes para formar complejos octaédricos. En la teoría del campo cristalino se propone que la aproximación de los seis átomos donadores (puntos de carga) a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z* establecen un campo eléctrico (el campo cristalino). Los electrones de los ligandos repelen a los electrones de los orbitales e_g del ion metálico con más fuerza que a los electrones de los orbitales t_{2g} (véase la figura 25.7). Con esto se elimina la degeneración de la serie de orbitales *d* y los separa en dos series, la serie e_g de alta energía y la serie t_{2g} de menor energía.

▶ Al inicio, los orbitales t_{2g} se encontraban en un campo eléctrico esférico uniforme repelente. Este campo se modifica debido a que los ligandos que van entrando localizan el campo eléctrico y lo orientan directamente hacia los dos orbitales e_g. Como resultado, los orbitales t_{2g} quedan expuestos a un campo eléctrico menos repelente y, por lo tanto, su energía disminuye (se vuelven más estables).

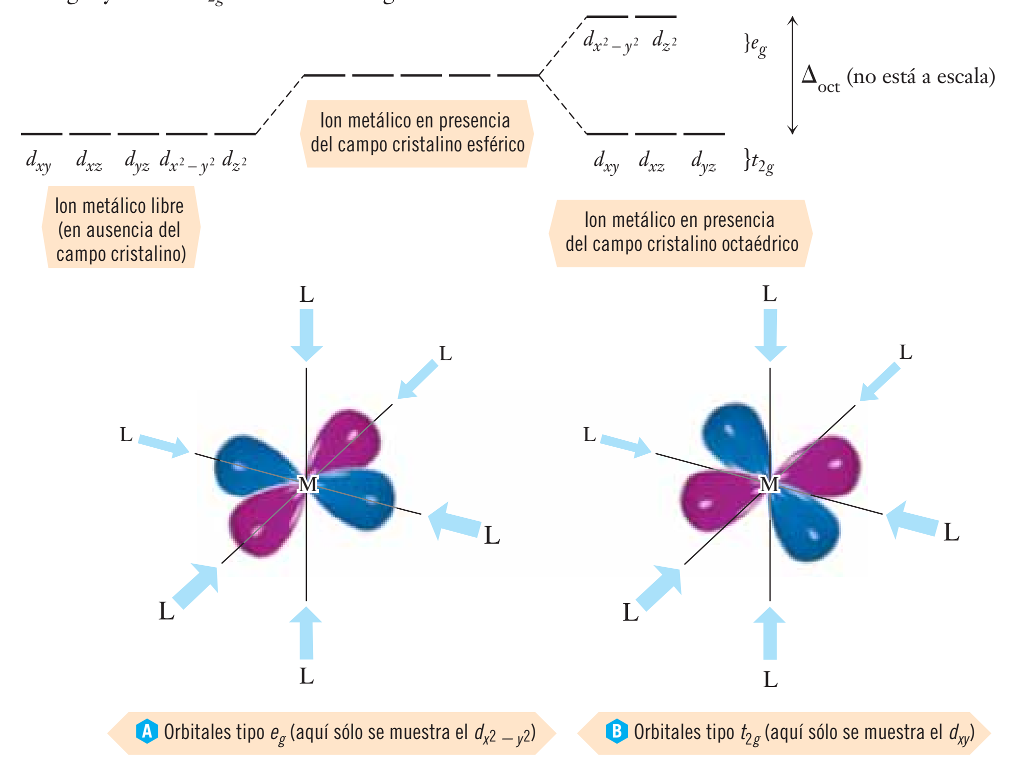


Figura 25.7 Efecto del acercamiento de los ligandos sobre la energía de los orbitales *d* del ion metálico. En un complejo octaédrico, los ligandos (L) se aproximan al ion metálico (M) a lo largo de los ejes *x, y* y *z* como lo indican las flechas azules. *a*) Los orbitales de tipo e_g —$d_{x^2-y^2}$ (que se muestran aquí) y los d_{z^2}— apuntan directamente hacia los ligandos entrantes y, por tal razón, los electrones de estos orbitales son repelidos con mucha fuerza. *b*) Los orbitales de tipo t_{2g} —d_{xy} (que se muestran aquí), d_{xz} y d_{yz}— no apuntan hacia los ligandos que van entrando y los electrones de estos orbitales del metal son repelidos con menos fuerza.

La energía de separación entre las dos series de orbitales recibe el nombre de **energía de desdoblamiento del campo cristalino**, $\Delta_{\text{octaédrico}}$ o $\boldsymbol{\Delta_{\text{oct}}}$. Ésta es proporcional a la *fuerza del campo cristalino* de los ligandos, esto es, con qué tanta fuerza los electrones de los ligandos repelen a los electrones del ion metálico. En términos modernos del enlace, mientras los ligandos se coordinen o se unan con más fuerza a un átomo metálico, tanto mayor será la separación energética entre los orbitales e_g y t_{2g}.

▶ Los valores típicos de Δ_{oct} están entre 100 y 400 kJ/mol. Véase en los Términos clave una definición más general de la energía de desdoblamiento del campo cristalino.

Los electrones d de un ion metálico ocupan de preferencia los orbitales t_{2g} antes que los orbitales de alta energía e_g. La aproximación relativamente más estrecha de los ligandos causa una repulsión más fuerte de los electrones que ocupan los orbitales e_g. La ocupación de estos orbitales tiende a desestabilizar los complejos octaédricos.

Como de costumbre, la distribución de los electrones en los orbitales será aquella en que la ocupación lleve a la menor energía. La **energía de apareamiento** electrónica, P, es el gasto de energía que se necesita para aparear electrones llevando dos partículas con carga negativa a la misma región del espacio. Esta energía debe ser parecida a la energía de desdoblamiento del campo cristalino, Δ_{oct}, la diferencia de energía entre los orbitales t_{2g} y e_g. Los **ligandos de campo débil** (como el F^-) sólo causan una pequeña energía de desdoblamiento, en tanto que los **ligandos de campo fuerte** (como el CN^-) dan lugar a valores grandes de Δ_{oct}.

▶ Los ligandos de campo débil se unen débilmente, en tanto que los ligandos de campo fuerte suelen coordinarse con fuerza.

Si la energía de desdoblamiento, Δ_{oct}, es menor que la energía de apareamiento, P, los electrones ocuparán los cinco orbitales no degenerados en forma individual antes del apareamiento. Después de que todos los orbitales d están semiocupados, entonces más electrones adicionales se aparean con los electrones que ocupan el conjunto t_{2g} de menor energía. Este complejo tendría el mismo número de electrones *desapareados* en el átomo o ion metálico que cuando el metal no está en el complejo; éste recibe el nombre de **complejo de alto espín**. Pero si la energía de desdoblamiento es mayor que la energía de apareamiento, los electrones tendrán menos energía si se aparean en el orbital t_{2g} antes de que algún electrón ocupe los orbitales e_g de alta energía. Este complejo tendría menos electrones desapareados en el átomo metálico que cuando el metal no está en el complejo y, por lo tanto, recibe el nombre de **complejo de bajo espín.**

▶ En Términos clave se dan definiciones más generales de complejo de alto espín y complejo de bajo espín.

A continuación se describirán el ion hexafluorocobaltato(III), $[CoF_6]^{3-}$, y el ion hexacianocobalto(III), $[Co(CN)_6]^{3-}$. Ambos tienen el ion d^6 Co^{3+}. El ion $[CoF_6]^{3-}$ es un complejo paramagnético, en tanto que el $[Co(CN)_6]^{3-}$ es un complejo diamagnético. Se pondrá atención en los electrones d.

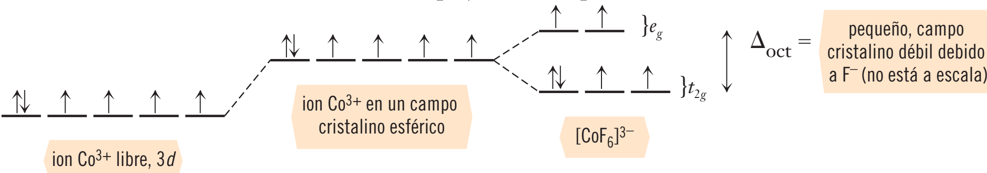
▶ Una especie diamagnética no tiene electrones desapareados. Una especie paramagnética posee uno o más electrones desapareados y la fuerza del paramagnetismo depende del número de electrones desapareados (consulte el capítulo 5).

El ion libre Co^{3+} tiene seis electrones (cuatro desapareados) en los orbitales $3d$.

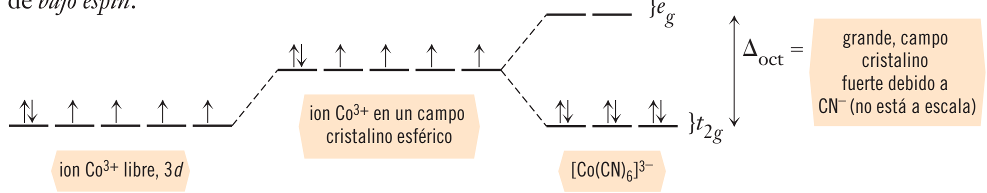
$$Co^{3+}\ [Ar]\ \underset{3d}{\underline{\uparrow\downarrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}\ \underline{\uparrow}}$$

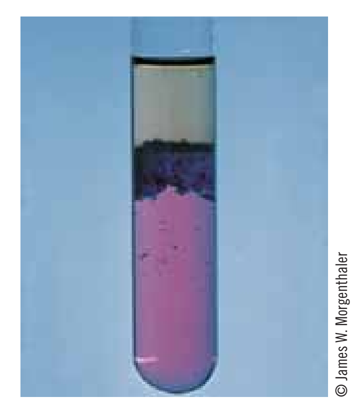
▶ El $[CoF_6]^{3-}$ es un complejo de *alto espín*.

Las mediciones magnéticas indican que el $[CoF_6]^{3-}$ también posee cuatro electrones desapareados por ion. Por lo tanto, debe haber cuatro electrones en los orbitales t_{2g} y dos en los orbitales e_g. El fluoruro, F^-, es un ligando de campo débil, de modo que la energía de desdoblamiento del campo cristalino es muy pequeña ($\Delta_{\text{oct}} < P$) y el apareamiento de electrones es desfavorable. En consecuencia, el $[CoF_6]^{3-}$ es un complejo de *alto espín*.



Por otra parte, el $[Co(CN)_6]^{3-}$ es diamagnético, de modo que todos los seis electrones d deben estar apareados en los orbitales t_{2g}. El ion cianuro, CN^-, es un ligando de campo fuerte, lo cual genera una energía de desdoblamiento grande del campo cristalino ($\Delta_{\text{oct}} > P$) y esto hace el apareamiento de electrones más favorable; por lo tanto, el $[Co(CN)_6]^{3-}$ es un complejo de *bajo espín*.





Los iones $[Co(OH_2)_6]^{2+}$ son de color rosa (*abajo*). Una cantidad limitada de amoniaco acuoso produce $Co(OH)_2$, un compuesto azul que de inmediato se torna gris (*en medio*). El $Co(OH)_2$ se disuelve en exceso de amoniaco acuoso para formar iones $[Co(NH_3)_6]^{2+}$, los cuales son amarillo-naranja (*arriba*).

Tabla 25.8 Configuración de los iones metálicos en complejos octaédricos de alto y bajo espín

d^n	Ejemplos	Alto espín	Bajo espín	d^n	Ejemplos	Alto espín	Bajo espín
d^1	Ti^{3+}	— — e_g ↑ — — t_{2g}	igual que el de alto espín	d^6	Fe^{2+}, Ru^{2+}, Pd^{4+}, Rh^{3+}, Co^{3+}	↑ ↑ e_g ⇅ ↑ ↑ t_{2g}	— — e_g ⇅ ⇅ ⇅ t_{2g}
d^2	Ti^{2+}, V^{3+}	— — e_g ↑ ↑ — t_{2g}	igual que el de alto espín	d^7	Co^{2+},Rh^{2+}	↑ ↑ e_g ⇅ ⇅ ↑ t_{2g}	↑ — e_g ⇅ ⇅ ⇅ t_{2g}
d^3	V^{2+}, Cr^{3+}	— — e_g ↑ ↑ ↑ t_{2g}	igual que el de alto espín	d^8	Ni^{2+},Pt^{2+}	↑ ↑ e_g ⇅ ⇅ ⇅ t_{2g}	igual que el de alto espín
d^4	Mn^{3+}, Re^{3+}	↑ — e_g ↑ ↑ ↑ t_{2g}	— — e_g ⇅ ↑ ↑ t_{2g}	d^9	Cu^{2+}	⇅ ↑ e_g ⇅ ⇅ ⇅ t_{2g}	igual que el de alto espín
d^5	Mn^{2+}, Fe^{3+}, Ru^{3+}	↑ ↑ e_g ↑ ↑ ↑ t_{2g}	— — e_g ⇅ ⇅ ↑ t_{2g}	d^{10}	Zn^{2+}, Ag^{+}, Hg^{2+}	⇅ ⇅ e_g ⇅ ⇅ ⇅ t_{2g}	igual que el de alto espín

La diferencia de las configuraciones electrónicas entre $[CoF_6]^{3-}$ y $[Co(CN)_6]^{3-}$ se debe a la magnitud relativa de separación del campo cristalino, Δ_{oct}, a causa de la diferencia de fuerza del campo cristalino de F^- y CN^-. El ion CN^- interactúa con los orbitales vacíos del metal con más fuerza que los iones F^-. La consecuencia es que la separación del campo cristalino que genera el acercamiento más estrecho de los seis iones CN^- (ligandos de campo fuerte) al ion metálico es mayor que la que genera la proximidad de los seis iones F^- (ligandos de campo débil).

▶ El $[Co(CN)_6]^{3-}$ es un complejo de *bajo espín*.

$$\Delta_{oct} \text{ del } [Co(CN)_6]^{3-} > \Delta_{oct} \text{ del } [CoF_6]^{3-}$$

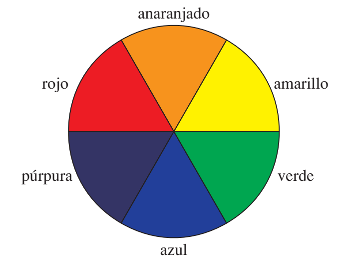
▶ Una manera conveniente de describir los iones de los metales de transición *d* es indicando el número de electrones *d*, el cual está relacionado en forma directa con el estado de oxidación del átomo metálico.

Sólo son posibles diferentes configuraciones del ion metálico en complejos octaédricos que tienen iones metálicos con configuraciones d^4, d^5, d^6 y d^7. En el caso de los iones $d^1 - d^3$ y $d^8 - d^{10}$ sólo existe una posibilidad y se designan como de alto espín. En la tabla 25.8 se muestran todas las posibilidades d^n.

25.9 Color y serie espectroquímica

Una sustancia tiene color debido a que absorbe luz que corresponde a una o más longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético (4000 a 7000 Å) y transmite o refleja las demás longitudes de onda. El ojo humano detecta la luz de la región visible y, por esta razón, cada longitud de onda de esta región aparece con color diferente. La combinación de todas las longitudes de onda de la región visible recibe el nombre de "luz blanca"; la luz solar es un ejemplo. La ausencia de toda longitud de onda en la región visible es el color negro.

En la tabla 25.9 se muestra la relación entre los colores que se absorben y los colores que se transmiten o se reflejan en la región visible. En la primera columna aparecen las longitudes de onda que se absorben. El **color espectral** es el color asociado con las longitudes de onda de luz que absorbe la muestra. Cuando se absorben ciertas longitudes de onda de luz "blanca" incidente, la luz que *no se absorbe* permanece visible al ojo humano como luz transmitida o reflejada. Por ejemplo, una muestra que absorbe luz naranja se ve como luz azul. El **color complementario**



Rueda cromática simplificada en la que se muestran los colores y su color complementario. Por ejemplo, el naranja es el color complementario del azul. Los datos de la tabla 25.9 corresponden a longitudes de onda específicas. En esta rueda de color se muestran las bandas anchas de longitudes de onda.

Tabla 25.9 Colores complementarios

Longitud de onda absorbida (Å)	Color espectral (color absorbido)	Color complementario (color observado)
4100	violeta	amarillo-limón
4300	índigo	amarillo
4800	azul	naranja
5000	azul-verde	rojo
5300	verde	púrpura
5600	amarillo-limón	violeta
5800	amarillo	índigo
6100	naranja	azul
6800	rojo	azul-verde

es el que se asocia a las longitudes de onda que *no* absorbe la muestra. Cuando el color espectral queda eliminado de la luz blanca, se ve el color complementario.

Casi todos los compuestos de los metales de transición tienen color, una característica que los distingue de la mayor parte de los compuestos de los elementos representativos. En los compuestos de los metales de transición, los orbitales *d* suelen dividirse en dos grupos de orbitales separados por la energía de desdoblamiento, Δ_{oct} (de un complejo octaédrico), que corresponde a longitudes de onda de la luz de la región visible. La absorción de luz visible provoca transiciones electrónicas entre los orbitales de estos grupos. En la tabla 25.10 se da el color de algunos nitratos de los metales de transición en solución acuosa. Las soluciones de los nitratos de los metales representativos (grupo A) son incoloras.

Tabla 25.10 Color de las soluciones acuosas de algunos nitratos de metales de transición

Ion del metal de transición	Color de la solución acuosa
Cr^{3+}	Azul oscuro
Mn^{2+}	Rosa pálido
Fe^{2+}	Verde pálido
Fe^{3+}	Orquídea
Co^{2+}	Rosa
Ni^{2+}	Verde
Cu^{2+}	Azul

© Charles D. Winters

El color de los compuestos complejos que tiene un cierto metal depende de los ligandos. El compuesto amarillo de la izquierda es una sal que contiene iones $[Co(NH_3)_6]^{3+}$. En los tres compuestos siguientes, de izquierda a derecha, el ligando NH_3 del $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ se sustituyó por NCS^- (*naranja*), H_2O (*rojo*) y Cl^- (*púrpura*). El compuesto verde de la derecha es una sal que contiene iones $[Co(NH_3)_4Cl_2]^+$.

A continuación se representa una transición de un complejo octaédrico de Co(III) de alto espín.

Estado fundamental		Estado excitado	Energía de la luz absorbida	
e_g	↑ ↑	Absorción de luz →	⇅ ↑	$\Delta E = h\nu$ depende de Δ_{oct}
t_{2g}	⇅ ↑ ↑		↑ ↑ ↑	

La frecuencia (ν) y, por lo tanto, la longitud de onda y color de la luz absorbida se relacionan con Δ_{oct}. La relación numérica entre Δ_{oct} y la longitud de onda, λ, de la luz que se absorbe se obtiene combinando las expresiones $E = h\nu$ y $\nu = c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz. Para *un* mol de un complejo,

▶ El electrón que se excita por absorción de luz se muestra en rojo.

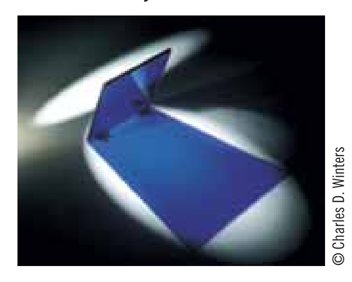
$$\Delta_{oct} = EN_A = \frac{hcN_A}{\lambda} \qquad \text{donde } N_A \text{ es el número de Avogadro}$$

El valor de la energía de desdoblamiento, Δ_{oct}, depende, a su vez, de la fuerza del campo cristalino de los ligandos. Por lo tanto, el color y el espectro visible de absorción de los complejos de los metales de transición, así como sus propiedades magnéticas, proveen información sobre la fuerza de las interacciones metal-ligando.

Mediante la interpretación del espectro visible de muchos complejos, es posible ordenar los ligandos comunes según la fuerza de su campo cristalino creciente.

$$I^- < Br^- < Cl^- < F^- < OH^- < H_2O < (COO_2)_2^{2-} < NH_3 < en < NO_2^- < CN^-$$

Incremento de la fuerza del campo cristalino →


© Charles D. Winters

La adición de una sal de Co(II) al vidrio fundido imparte a éste un color azul oscuro. Los sopladores de vidrio suelen usar este vidrio azul para bloquear la intensa luz amarilla que emiten los átomos de sodio excitados térmicamente presentes en el vidrio caliente.

A este ordenamiento se le da el nombre de **serie espectroquímica**. Los ligandos de campo fuerte, como el CN^-, producen grandes desdoblamientos del campo cristalino y, normalmente, forman complejos de bajo espín, cuando es posible. Los ligandos de campo débil, como el Cl^-, producen desdoblamientos pequeños del campo cristalino y complejos de alto espín. En general, los complejos de bajo espín absorben luz de más alta energía (longitud de onda corta) que los complejos de alto espín. En la tabla 25.11 aparece el color de varios complejos hexacoordinados de Cr(III).

En el $[Cr(NH_3)_6]Cl_3$, el Cr(III) está unido a seis ligandos amoniaco, los cuales dan lugar a un valor relativamente alto de Δ_{oct}. Esto hace que el ion $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$ absorba luz de energía relativamente alta en las regiones azul y violeta. Por lo tanto, el color complementario se ve amarillo-naranja.

▶ Lo que ve el ojo humano es la luz que transmite (pasa a través de la muestra) o que refleja la muestra.

El agua es un ligando de campo más débil que el amoniaco y, por lo tanto, Δ_{oct} es menor en el $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$ que en el $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$. En consecuencia, el $[Cr(OH_2)_6]Br_3$ absorbe luz de menor energía (longitud de onda más larga). Esto da lugar a que la luz que refleja y que transmite el $[Cr(OH_2)_6]Br_3$ sea el color de mayor energía gris azuloso que describe a este complejo.

► En ocasiones, la presencia de aniones diferentes hace que los compuestos que contienen el mismo catión complejo tengan color distinto; por ejemplo, dos compuestos de color distinto de esta tabla contienen el mismo ion $[Cr(OH_2)_6]^{3+}$.

Tabla 25.11 Color de algunos complejos del cromo(III)

$[Cr(OH_2)_6]Cl_3$	violeta	$[Cr(NH_3)_6]Cl_3$	amarillo
$[Cr(OH_2)_6]Br_3$	gris azuloso	$[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$	púrpura
$[Cr(OH_2)_4Cl_2]Cl$	verde	$[Cr(NH_3)_4Cl_2]Cl$	violeta
$[Cr(OH_2)_4Br_2]Br$	verde	$[Cr(en)_3](SCN)_3$	amarillo

TÉRMINOS CLAVE

Δ_{oct} Separación energética entre los grupos e_g y t_{2g} de los orbitales metálicos *d* a causa de la presencia de seis ligandos unidos en una geometría octaédrica.

Actividad óptica Capacidad de uno de un par de isómeros ópticos para hacer girar el plano de la luz polarizada.

Átomo central Átomo o ion al cual están unidos los ligandos en especies complejas.

Átomo donador Átomo de un ligando que comparte sus electrones con un ácido de Lewis.

Color complementario Color asociado con la longitud de onda de la luz que no se absorbe, esto es, el color que se transmite o se refleja.

Color espectral Color asociado con la longitud de onda de la luz que se absorbe.

Complejo de alto espín Complejo en el cual la energía de desdoblamiento del campo cristalino es menor que la energía de apareamiento, de modo que todos los orbitales *d* están ocupados con un solo electrón antes de que ocurra el apareamiento; existe el mismo número de electrones desapareados *d* en el átomo metálico que cuando el metal no está en un complejo. En un complejo octaédrico de alto espín, todos los orbitales e_g y t_{2g} están ocupados por un solo electrón antes de que ocurra el apareamiento.

Complejo de bajo espín Complejo en el cual la energía de desdoblamiento del campo cristalino es mayor que la energía de apareamiento, de modo que hay el mismo número o unos cuantos electrones desapareados *d* en el átomo metálico que cuando el metal no está en un complejo. En un complejo octaédrico de bajo espín, el apareamiento tiene lugar para ocupar los orbitales t_{2g} antes de que algún electrón ocupe algunos de los orbitales e_g.

Complejo cuadrado plano Complejo en que el átomo o ion metálico ocupa el centro de un plano cuadrado, con un átomo donador de ligando en cada uno de los cuatro vértices.

Complejos aminados Especie compleja que tiene moléculas de amoniaco unidas a iones metálicos.

Compuesto o complejo de coordinación Compuesto con enlaces covalentes coordinados (dativos) entre donadores de pares de electrones (ligandos) y un metal.

Dextrógiro Describe una sustancia con actividad óptica que hace girar a la derecha el plano de la luz polarizada (en el sentido de las manecillas del reloj); también se llama *dextro*.

Enantiómeros Estereoisómeros que sólo difieren en ser imágenes especulares no superponibles entre sí, igual que las manos derecha e izquierda; también se conocen con el nombre de *isómeros ópticos*.

Energía de apareamiento Energía que se requiere para aparear dos electrones en el mismo orbital.

Energía de desdoblamiento del campo cristalino Separación energética entre grupos de orbitales *d* de un campo cristalino. En un complejo octaédrico ésta se denota como Δ_{oct} y es la separación energética entre los grupos de orbitales e_g y t_{2g}.

Enlace covalente coordinado Enlace covalente en el cual ambos electrones a compartir los dona el mismo átomo; enlace entre un ácido de Lewis y una base de Lewis.

Enlace dativo Véase *Enlace covalente coordinado* (que también se conoce como enlace de coordinación).

Esfera de coordinación Ion metálico y sus ligandos coordinados, pero ningún contraión no coordinado.

Estereoisómeros Isómeros que sólo difieren en la manera en que los átomos están orientados en el espacio; estos pueden ser isómeros geométricos o isómeros ópticos.

Ion complejo Véase *Compuesto o complejo de coordinación*.

Isomería *cis-trans* Véase *Isomería geométrica*.

Isomería geométrica Se presenta cuando los átomos o grupos de átomos pueden distribuirse en ambos lados de una estructura rígida; también recibe el nombre de isomería *cis-trans*. En los isómeros geométricos de los compuestos de coordinación, los mismos ligandos están distribuidos en orden distinto en la esfera de coordinación.

Isómeros Compuestos distintos con la misma fórmula.

Isómeros de coordinación Isómeros en los que hay intercambio de ligandos entre un catión complejo y un anión complejo del mismo compuesto de coordinación.

Isómeros de enlace Isómeros en los cuales un ligando en particular se une a un ion metálico a través de átomos donadores distintos.

Isómeros de ionización Isómeros que resultan del intercambio de iones dentro y fuera de la esfera de coordinación.

Isómeros estructurales (de constitución) (Aplicado a compuestos de coordinación) Isómeros cuyas diferencias comprenden más de una esfera de coordinación simple o también átomos donadores distintos; estos incluyen los isómeros de ionización, isómeros de hidratación, isómeros de coordinación e isómeros de enlace.

Isómeros hidratados Isómeros de complejos cristalinos que difieren en cuanto a la presencia de agua dentro y fuera de la esfera de coordinación.

Isómeros ópticos Véase *Enantiómeros*.

Levógiro Se refiere a una sustancia con actividad óptica que hace girar a la izquierda el plano de la luz polarizada (en el sentido contrario de las manecillas del reloj); también se llama *levo*.

Ligando Base de Lewis en un compuesto de coordinación.

Ligando de campo débil Ligando que ejerce un campo de ligandos o cristalino débil y, por lo general, forma complejos de alto espín con los metales. Ligando que forma un enlace covalente coordinado débil.

Ligando de campo fuerte Ligando que ejerce un campo eléctrico de ligandos o cristalino fuerte y que, en general, forma complejos de bajo espín con iones metálicos cuando es posible. Ligando que forma un enlace covalente coordinado fuerte.

Luz polarizada en un plano Ondas de luz en las cuales todos los vectores eléctricos oscilan en un plano.

Mezcla racémica Mezcla equimolar de isómeros ópticos que, por lo tanto, no tiene actividad óptica.

Monodentado Descripción de ligandos con un solo átomo donador.

Número de coordinación Número de átomos donadores coordinados (unidos) a un metal.

Orbitales e_g Grupo de orbitales $d_{x^2-y^2}$ y d_{z^2} de un complejo octaédrico; orbitales *d* de un grupo con sus lóbulos dirigidos a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*.

Orbitales t_{2g} Grupo de orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} de un complejo octaédrico; aquellos orbitales *d* de un grupo cuyos lóbulos bisecan (están en medio de) los ejes *x*, *y* y *z*.

Polarímetro Dispositivo que se utiliza para medir la actividad óptica.

Polidentado Descripción de ligandos con más de un átomo donador.

Quelato Ligando en el que dos o más átomos donadores se unen a los metales.

Serie espectroquímica Ordenamiento de los ligandos según la fuerza creciente del campo de los ligandos.

Teoría del campo cristalino Teoría del enlace en complejos de metales de transición en la cual los ligandos y iones metálicos se tratan como cargas puntuales; un modelo puramente iónico. Las cargas puntuales de los ligandos representan el campo cristalino (eléctrico) que altera los orbitales *d* del metal que contienen electrones no enlazantes.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Conceptos básicos

1. ¿Qué propiedad de los metales de transición permite que formen compuestos de coordinación con facilidad?
2. Sugiera fórmulas más apropiadas para $NiSO_4 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6NH_3$.
3. ¿Cuáles son los componentes de un complejo de coordinación? ¿Qué tipo de enlace químico existe entre estos componentes?
4. Dé el número de coordinación del ion metálico central de *a)* $[Pt(en)_2]^{2+}$ y *b)* $[Cu(C_2O_4)_2]^{2-}$.
5. Indique la diferencia entre los términos "ligandos", "átomos donadores" y "quelatos".
6. Identifique los ligandos y proporcione el número de coordinación y el número de oxidación del átomo o ion central de las especies siguientes: *a)* $[Co(NH_3)_2(NO_2)_4]^-$; *b)* $[Cr(NH_3)_5Cl]Cl_2$; *c)* $K_4[Fe(CN)_6]$; *d)* $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$.
7. Repita el ejercicio 6 para *a)* $Na[Au(CN)_2]$; *b)* $[Ag(NH_3)_2]^+$; *c)* $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ y *d)* $[Co(en)_3]^{3+}$.
8. ¿Qué término se le da al fenómeno cuando un ligando forma anillos en un complejo? Describa un ejemplo específico.
9. Describa los experimentos de Alfred Werner sobre compuestos de la fórmula general $PtCl_4 \cdot nNH_3$, donde $n = 2, 3, 4, 5, 6$. ¿Cómo interpretó estos experimentos?
10. De cada compuesto del ejercicio 9, escriba las fórmulas indicando las especies que forman parte de la esfera de coordinación. También indique la carga de los iones complejos.
11. ¿Cuál es el número de oxidación del hierro, Fe, en cada uno de los siguientes: $Fe(CO)_5$, $[Fe(dien)_2]^{3+}$ y $[Fe(CN)_6]^{4-}$?
12. En este capítulo se identificó la capacidad de los átomos de nueve elementos como donadores en compuestos coordinados. Nombre ocho de estos elementos. ¿Qué es lo que tienen en común estos átomos que permite que sean átomos donadores?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

13. Mencione un elemento que pueda formar diferentes compuestos de coordinación o iones complejos en los cuales los átomos posean números de coordinación de dos, cuatro y cinco. ¿Qué número de oxidación tiene dicho elemento en cada una de las especies?

14. ¿Qué característica de un metal en un compuesto de coordinación o un ion complejo determina fundamentalmente la geometría de la especie? Específicamente, ¿por qué $[Zn(CN)_4]^{2-}$ es tetraédrica en tanto que $[Ni(CN)_4]^{2-}$ es cuadrada plana? y ¿por qué $[CuCl_5]^{3-}$ es bipiramidal trigonal mientras que $[MnCl_5]^{3-}$ es piramidal cuadrada?

15. Escriba la fórmula estructural donde se vean el (los) anillo(s) que forma un ligando bidentado, como la etilendiamina, con un ion metálico como el Fe^{3+}. ¿Cuántos átomos forman cada anillo? La fórmula de este complejo es $[Fe(en)_3]^{3+}$.

Complejos aminados

16. Escriba la ecuación iónica neta de la reacción de las soluciones acuosas de las sales de metales de transición siguientes con una *cantidad limitada* de amoniaco acuoso (no es necesario mostrar los iones en forma hidratada): *a)* $CuCl_2$; *b)* $Zn(NO_3)_2$; *c)* $Fe(NO_3)_3$; *d)* $Co(NO_3)_2$; *e)* $Ni(NO_3)_2$.

17. Escriba la ecuación *iónica neta* de las reacciones, si la reacción ocurre, de los productos insolubles del ejercicio 16 con un exceso de amoniaco acuoso.

© Charles D. Winters

[Cu(Na Formación de $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ $H_3)_4]^{2+}$

18. ¿Cuáles de los hidróxidos metálicos siguientes insolubles se disuelven en un exceso de amoniaco acuoso? *a)* $Zn(OH)_2$; *b)* $Cr(OH)_3$; *c)* $Fe(OH)_2$; *d)* $Ni(OH)_2$; *e)* $Cd(OH)_2$.

19. Escriba la ecuación iónica neta de las reacciones del ejercicio 18.

Nomenclatura de compuestos de coordinación

20. Dé el número de oxidación del átomo o ion central de los siguientes complejos.

a) $K_2[Pt(NO_2)_4]$
b) $[Co(NO_2)_3(NH_3)_3]$
c) $[Ag(NH_3)_2]I$
d) $K_4[Ni(CN)_6]$
e) $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$
f) $Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$

21. Dé el número de oxidación del átomo o ion central de los siguientes complejos.

a) $[Al(OH)(H_2O)_5](OH)_2$
b) $[Ni(CO)_4]$
c) $Na_3[CoCl_6]$
d) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$
e) $K[Cr(NH_3)_2(OH)_2Cl_2]$
f) $[Co(en)_2Cl_2]I$

22. Dé el nombre o la fórmula de cada ion o compuesto según corresponda.

a) cloruro de tetraacuodiclorocromo(III)
b) $[Cr(NH_3)_5SO_4]Cl$
c) tetraclorocobalto(II) de sodio
d) $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$

23. Determine el estado de oxidación del hierro en $KFe[Fe(CN)_6]$. Explique su respuesta.

24. Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos.

a) $[Ni(CO)_4]$
b) $Na_2[Co(OH_2)_2(OH)_4]$
c) $[Ag(NH_3)_2]Br$
d) $[Cr(en)_3](NO_3)_3$
e) $[Co(NH_3)_4Cl]SO_4$
f) $K_2[Cu(CN)_4]$
g) $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2](NO_3)_2$
h) $Na[Al(H_2O)_2(OH)_4]$
i) $[Co(NH_3)_4Cl_2][Cr(C_2O_4)_2]$

25. Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos.

a) $Na[Au(CN)_2]$
b) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$
c) $[CoCl_6]^{3-}$
d) $[Co(H_2O)_6]^{3+}$
e) $Na_2[Pt(CN)_4]$
f) $K[Cr(NH_3)_2(OH)_2Cl_2]$
g) $[Mo(NCS)_2(en)_2]ClO_4$
h) $[Mn(NH_3)_2(OH_2)_3(OH)]SO_4$
i) $[Co(en)_2Cl_2]I$

26. Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos.

a) $[Ag(NH_3)_2]Cl$
b) $[Fe(en)_3]PO_4$
c) $[Co(NH_3)_6]SO_4$
d) $[Co(NH_3)_6]_2(SO_4)_3$
e) $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$
f) $(NH_4)_2[PtCl_4]$
g) $[Co(NH_3)_5SO_4]NO_2$
h) $K_4[NiF_6]$

27. Dé el nombre sistemático de los siguientes compuestos.

a) $K_2[PdCl_6]$
b) $(NH_4)_2[PtCl_6]$
c) $[Co(en)_3]Cl_2$
d) $Na_4[Fe(CN)_6]$

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

e) $[Cr(en)_2(NH_3)_2](NO_3)_2$
f) $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$
g) $(NH_4)_3[CuCl_5]$

28. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos.

a) diaminodiclorozinc
b) hexacianoferrato(II) de estaño(IV)
c) ion tetracianoplatinato(II)
d) hexacloroestanato(IV) de potasio
e) ion tetraaminoplatino(II)
f) hexacloroniquelato(II) de sodio
g) pentacianohidroxoferrato(III) de tetraaminocobre(II)
h) diacuodicianocobre(II)
i) hexacloropaladato(II) de potasio

29. Escriba la fórmula de los siguientes compuestos.

a) *trans*-diaminodinitroplatino(II)
b) tetracianozincato de rubidio
c) triacuo-*cis*-dibromoclorocromo(III)
d) pentacarbonilohierro(0)
e) pentacianohidroxocobaltato(III) de sodio
f) tetracloroniquelato(II) de hexaaminorrutenio(III)
g) tetracianocadmiato de sodio
h) cloruro de hexaaminocobalto(III)

Estructuras de compuestos de coordinación

30. Escriba la fórmula y dé el nombre de los tres cationes complejos de cada una de las siguientes categorías.
a) cationes coordinados a sólo ligandos monodentados
b) cationes coordinados a sólo ligandos bidentados
c) cationes coordinados a dos ligandos bidentados y a dos monodentados
d) cationes coordinados a un ligando tridentado, un ligando bidentado y un ligando monodentado
e) cationes coordinados a un ligando tridentado y a tres ligandos monodentados

31. Dé la fórmula y nombre de tres aniones complejos que se ajusten a cada descripción del ejercicio 30.

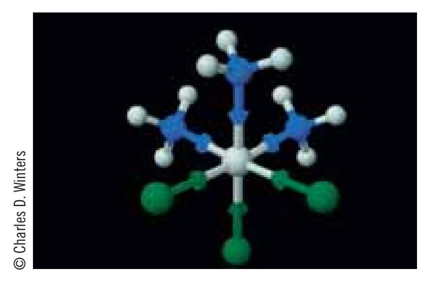
32. ¿Cuántos isómeros geométricos pueden formar complejos *a*) octaédricos MA_2B_4 y *b*) octaédricos MA_3B_3? Dé el nombre de cualquier isómero geométrico que pueda existir. ¿Es posible que algunos de estos isómeros muestren actividad óptica (es decir, que existan como enantiómeros)? Explique.

33. ¿En cuales de los complejos que aparecen a continuación existen isómeros geométricos? Si existen estos isómeros, dibuje sus estructuras y márquelas como *cis* o *trans* o como *fac* o *mer*.

a) $[Co(H_2O)_4Cl_2]^+$
b) $[Pt(NH_3)Br_3]^-$
c) $Co(NH_3)_3F_3$
d) $[Co(en)_2(NH_3)Cl]^{2+}$

34. Los isómeros tienen la misma fórmula molecular. Sin embargo, a menudo es importante reconocer, identificar e incluso separarlos, en particular en el campo de la medicina ¿Por qué?

35. Escriba la fórmula estructural de *a*) dos isómeros del $[Pt(NH_3)_2Cl_2]$, *b*) cuatro isómeros (incluyendo isómeros de enlace) del $[Co(NH_3)_3(NO_2)_3]$ y *c*) dos isómeros (incluyendo isómeros de ionización) del $[Pt(NH_3)_3Br]Cl$.

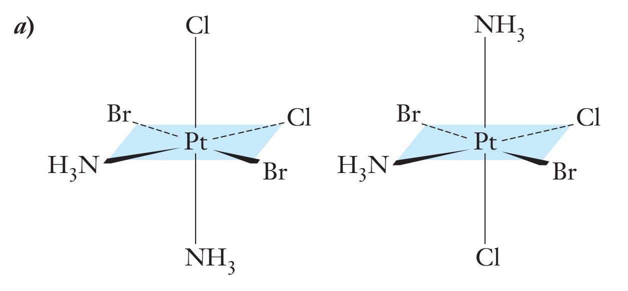


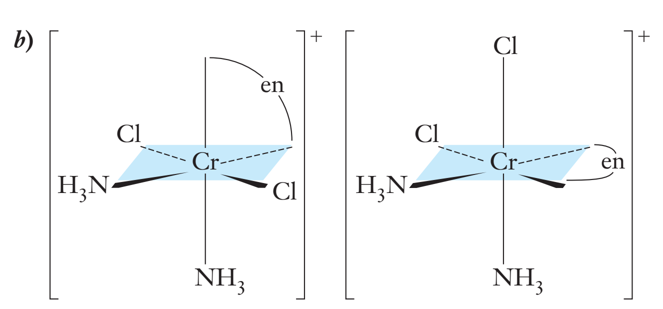
Isómero *fac* del $[Cr(NH_3)_3Cl_3]$

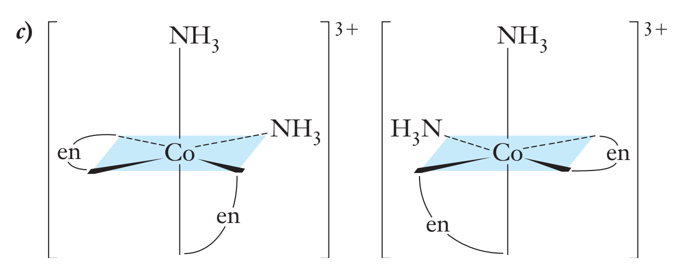
36. Determine el número y tipos de isómeros que serían posibles para los complejos siguientes.

a) ion diacuotetraaminocromo(III)
b) triaminotriclorocromo(III)
c) ion tris(etilendiamina)cromo(III)
d) cloruro de diclorobis(etilendiamina)platino(IV)
e) ion diaminodibromodiclorocromato(III)

37. ▲ Indique si los complejos de cada par son idénticos o isómeros. Si no son idénticos, indique el tipo de isómero que representan.

a)


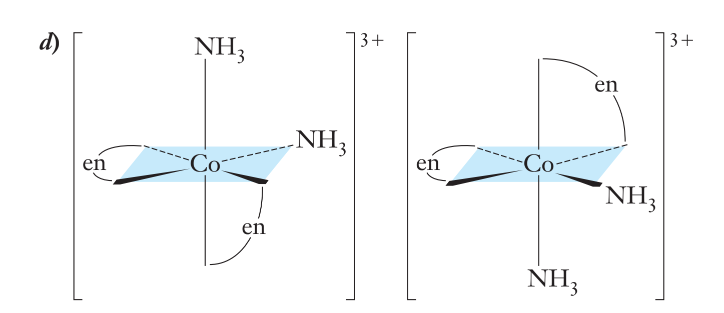
b)


c)


Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

d)



38. Mencione la diferencia entre isómeros estructurales (de constitución) y estereoisómeros.

39. Indique la diferencia entre un complejo con actividad óptica y una mezcla racémica.

40. Escriba la fórmula de un posible isómero de ionización de los compuestos siguientes. Dé el nombre de cada uno.

a) $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$
b) $[Ni(en)_2(NO_2)_2]Cl_2$
c) $[Fe(NH_3)_5CN]SO_4$

41. Escriba la fórmula de un posible isómero de hidratación de los compuestos siguientes. Dé el nombre de cada uno. *a)* $[Cu(OH_2)_4]Cl_2$; *b)* $[Ni(OH_2)_5Br]Br \cdot H_2O$

42. Escriba la fórmula de un posible isómero de coordinación de los compuestos siguientes. Dé el nombre de cada uno. *a)* $[Co(NH_3)_6][Cr(CN)_6]$; *b)* $[Ni(en)_3][Cu(CN)_4]$

43. Escriba la fórmula de un posible isómero de enlace de los compuestos siguientes. Dé el nombre de cada uno. *a)* $[Co(en)_2(NO_2)_2]Cl$; *b)* $[Cr(NH_3)_5(CN)](CN)_2$

Teoría del campo cristalino

44. Describa con claridad qué es Δ_{oct}. ¿Cómo se mide experimentalmente Δ_{oct}? ¿Cuál es su relación con la serie espectroquímica?

45. Con base en la serie espectroquímica, determine si los complejos octaédricos siguientes son de alto o de bajo espín.

a) $[CrCl_4Br_2]^{3-}$
b) $[Co(en)_3]^{3+}$
c) $[Fe(OH_2)_6]^{3+}$
d) $[Fe(NO_2)_6]^{3-}$

46. Con base en la serie espectroquímica, determine si los complejos octaédricos siguientes son de alto o de bajo espín.

a) $[Cu(OH_2)_6]^{2+}$
b) $[MnF_6]^{3-}$
c) $[Co(CN)_6]^{3-}$
d) $[Cr(NH_3)_6]^{3+}$

47. Escriba la configuración electrónica de los orbitales e_g y t_{2g} de los iones metálicos siguientes en un campo octaédrico.

Iones metálicos	Fuerza del campo de los ligandos
V^{2+}	Débil
Mn^{2+}	Fuerte
Mn^{2+}	Débil
Ni^{2+}	Débil
Cu^{2+}	Débil
Fe^{3+}	Fuerte
Cu^{+}	Débil
Ru^{3+}	Fuerte

48. Escriba la fórmula de dos iones complejos que pertenezcan a cada categoría del ejercicio 47. Indique el nombre de los iones complejos que escribió.

49. Determine la configuración electrónica del ion metálico en *a)* $[Co(CN)_6]^{3-}$, un ion complejo de bajo espín; *b)* $[CoF_6]^{3-}$, un ion complejo de alto espín; *c)* $[Ag(NH_3)_2]^{+}$, un ion complejo de alto espín; y *d)* $[Co(NH_3)_5SO_4]^{+}$, un ion complejo de bajo espín. *e)* ¿Cuál(es) de estos complejos es (son) paramagnético(s)? *f)* ¿Cuál(es) es (son) diamagnético(s)?

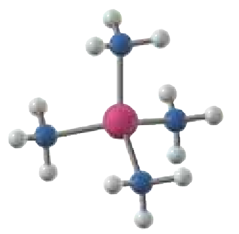
50. Determine la configuración electrónica del ion metálico en *a)* $[Mn(NH_3)_2(OH_2)_2]^{2+}$, un ion complejo de bajo espín; *b)* $[Co(NO_2)_6]^{3-}$, un ion complejo de bajo espín; *c)* $[Cr(NH_3)_4Cl_2]^{+}$, un ion complejo de bajo espín; y *d)* $[MnCl_5NO]^{3-}$, un ion complejo de alto espín. *e)* ¿Cuál(es) de estos complejos es (son) paramagnético(s)? *f)* ¿Cuál(es) es (son) diamagnético(s)?

51. Identifique si los siguientes complejos son diamagnéticos o paramagnéticos. Si el complejo es paramagnético, clasifíquelo además como de alto o bajo espín e identifique el número de electrones desapareados.

a) $[Mn(CN)_6]^{4-}$
b) $[Co(NH_3)_6]^{3+}$
c) $Fe(CN)_2(NH_3)_4$
d) $MnCl_2(H_2O)_4$
e) $[Fe(OH)(H_2O)_5]^{2+}$
f) $TiCl_4$
g) $[Co(H_2O)_6]^{2+}$
h) $[Rh(en)_3]^{2+}$

Ejercicios conceptuales

52. ¿Cuál es el número total de electrones que el ion cadmio, Cd^{2+}, comparte con las moléculas de amoniaco, NH_3, en el ion tetraaminocadmio (II), $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$?



Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

53. Explique por qué el Cr^{2+} sí forma complejos octaédricos de alto y bajo espín y por qué el Cr^{3+} no.

54. ¿Cómo puede predecir si un complejo es de alto o de bajo espín? ¿Cómo puede determinar si un complejo es de alto o de bajo espín?

55. Defina los términos *diamagnético* y *paramagnético*. ¿Qué característica de la estructura electrónica está relacionada en forma directa con esas propiedades?

56. ¿Cuáles son los números de coordinación comunes de los metales que se encuentran en química de coordinación? Indique la forma que suele asociarse con cada uno de los números de coordinación comunes.

57. Existen varios isómeros posibles del ion $[Co(en)(NH_3)(H_2O)_2Cl]^{2+}$. (Dos de los isómeros exhiben isomería óptica.) ¿Cuántos isómeros puede dibujar? Dibuje la estructura de un isómero que no tenga un isómero óptico. Dibuje la estructura de un isómero que tenga un isómero óptico. (*Sugerencia*: "en" no es lo suficientemente grande para unirse en posiciones *trans*.)

Construyendo su conocimiento

En el apéndice I aparecen valores de constantes de equilibrio.

58. Considere la formación del ion triyodoargentato(I).

$$Ag^+ + 3I^- \longrightarrow [AgI_3]^{2-}$$

¿Esperaría un aumento o una disminución en la entropía del sistema a medida que se fuera formando el complejo? A 25 °C, la entropía absoluta de estado estándar del Ag^+ es de 72.68 J/K mol, del I^- de 111.3 J/K mol y del $[AgI_3]^{2-}$ de 253.1 J/K mol. Calcule ΔS^0 de la reacción para confirmar su predicción.

59. El yodo molecular reacciona con el I^- para formar un ion complejo.

$$I_2(ac) + I^- \rightleftharpoons [I_3]^-$$

Dados los datos siguientes a 25 °C, calcule la constante de equilibrio de esta reacción.

$$I_2(ac) + 2e^- \longrightarrow 2I^- \qquad E^0 = 0.535\ V$$
$$[I_3]^- + 2e^- \longrightarrow 3I^- \qquad E^0 = 0.5338\ V$$

60. Calcule el pH de una solución que se prepara por solución de 0.42 mol de cloruro de tetraaminocobre(II), $[Cu(NH_3)_4]Cl_2$, en agua para obtener 1.0 L de solución. Ignore la hidrólisis del Cu^{2+}.

61. Utilice los potenciales estándares de reducción siguientes para contestar las preguntas.

$$Co^{3+} + e^- \longrightarrow Co^{2+} \qquad E^0 = 1.808\ V$$
$$Co(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Co(OH)_2(s) + OH^-(ac) \qquad E^0 = 0.17\ V$$
$$[Co(NH_3)_6]^{3+} + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+} \qquad E^0 = 0.108\ V$$
$$[Co(CN)_6]^{3-} + e^- \longrightarrow [Co(CN)_5]^{3-} + CN^- \qquad E^0 = -0.83\ V$$
$$O_2(g) + 4H^+ (10^{-7} M) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O(\ell) \qquad E^0 = 0.815\ V$$
$$2H_2O(\ell) + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^- \qquad E^0 = -0.828\ V$$

¿Qué especie de cobalto(III) de las que se dan oxidaría al agua? ¿Qué especie de cobalto(II) de las que se dan sería oxidada por el agua? Explique sus respuestas.

62. Para cada uno de los complejo octaédricos que aparecen a continuación, determine: *a*) la carga del ion metálico, *b*) el número de electrones *d*, *c*) el bajo o alto espín y *d*) el número de electrones desapareados. $[Cr(CN)_6]^{3-}$, $[Cr(CN)_6]^{4-}$, $[CrF_6]^{2-}$, $[CoBr_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{3-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[CoF_6]^{3-}$, $[CuF_6]^{4-}$, $[MnCl_6]^{4-}$, $[Mn(CN)_6]^{4-}$, $[MnF_6]^{3-}$, $[HgCl_6]^{4-}$, $[NiF_6]^{4-}$ y $[TiF_6]^{3-}$. Después, ordene los complejos según su número de electrones *d* y su alto o bajo espín (o ambos al mismo tiempo). ¿Qué patrón existe en el número de electrones desapareados de cada condición de espín?

63. Para el complejo de bajo espín $[Co(en)(NH_3)_2Cl_2]ClO_4$, identifique lo siguiente:

a) el número de coordinación del cobalto
b) la geometría de coordinación del cobalto
c) el número de oxidación del cobalto
d) el número de electrones desapareados
e) si se trata o no de un complejo diamagnético o paramagnético

Dibuje cualquiera de los isómeros geométricos.

64. Calcule *a*) la solubilidad molar del $Zn(OH)_2$ en agua pura, *b*) la solubilidad molar del $Zn(OH)_2$ en solución de NaOH 0.25 *M* y *c*) la concentración de iones $[Zn(OH)_4]^{2-}$ en la solución de *b*).

65. El compuesto complejo amarillo oxalatorodio(III) de potasio $K_3[Rh(C_2O_4)_3]$ puede prepararse a partir del compuesto rojo vino $K_3[RhCl_6]$ al someter a ebullición una solución acuosa concentrada de $K_3[RhCl_6]$ y $K_2C_2O_4$ durante dos horas y luego evaporando la solución hasta que el producto cristaliza.

$$K_3[RhCl_6](ac) + 3K_2C_2O_4(ac) \xrightarrow{\text{calor}} K_3[Rh(C_2O_4)_3](s) + 6KCl(ac)$$

¿Cuál es el rendimiento teórico del complejo oxalato si 1.150 g del complejo cloro se calienta con 4.95 g de $K_2C_2O_4$? En un experimento, el rendimiento real fue de 0.88 g. ¿Cuál es el rendimiento porcentual?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

66. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http:// www.google.com**) y busque información sobre terapia de quelación. Describa dos usos médicos de la terapia de quelación.

67. Utilice un motor de búsqueda en internet (como **http:// www.google.com**) y busque información sobre quelación de suelos. Describa los efectos de la quelación que den como resultado la mejoría del suelo.

68. Utilice un *Manual de química y física* o un sitio adecuado de internet y busque reglas y ejemplos de nomenclatura de compuestos de coordinación. *a*) Escriba la fórmula y el nombre de dos ligandos aniónicos que no aparezcan en este capítulo. *b*) Dé la fórmula y el nombre de un ligando neutro que no aparezca en este capítulo. *c*) Escriba la fórmula de un complejo donde intervengan cada uno de los ligandos.

69. Los complejos de tecnecio se utilizan como agentes radioactivos en imagenología médica. Investigue sobre algunos complejos con ligandos de Tc empleados con este propósito. *a*) Compare los ligandos y las cargas de estos en dichos complejos. *b*) ¿Qué estados de oxidación del Tc están presentes en estos complejos? *c*) ¿Cuál es el Tc que se usa con mayor frecuencia como agente en la imagenología cardiaca?

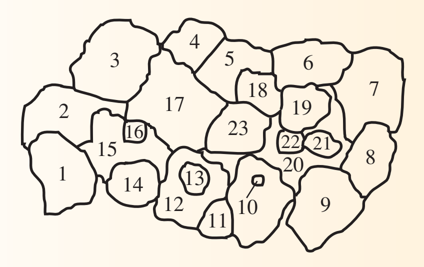
70. El ligando quelante más "famoso" que se mencionó en este capítulo es el edta (comúnmente escrito con mayúsculas: EDTA). Describa cinco usos importantes del EDTA.

71. ¿En qué reacción el complejo de Rh $[RhI_2(CO_2)]^-$ es un importante catalizador industrial? Antes de 1975, en esta reacción se utilizaban exclusivamente catalizadores de cobalto; sin embargo, hoy en día se usan catalizadores de Rh a pesar de que el rodio es hasta 1000 veces más caro que el cobalto. ¿Por qué?

Metales I: metalurgia

26

Grupo de 21 minerales presentes en menas, más dos muestras de menas nativas (metales libres, Ag y Bi), las cuales se identifican en la lista siguiente.



1. Bornita (iridiscente)—COBRE
2. Dolomita (rosa)—MAGNESIO
3. Molibdenita (gris)—MOLIBDENO
4. Escuterudita (gris)—COBALTO, NÍQUEL
5. Zincita (rojo veteado)—ZINC
6. Cromita (gris)—CROMO
7. Estibinita (*arriba a la derecha,* gris)—ANTIMONIO
8. Gumita (amarillo)—URANIO
9. Casiterita (color rojizo del orín, *abajo a la derecha*)—ESTAÑO
10. Cristal de vanadinita sobre goetita (cristal rojo) —VANADIO
11. Cinabrio (rojo)—MERCURIO
12. Galena (gris)—PLOMO
13. Monacita (blanco)—TIERRAS RARAS: cerio, lantano, neodimio, torio
14. Bauxita (dorado)—ALUMINIO
15. Estroncianita (blanco, puntiagudo)—ESTRONCIO
16. Cobaltita (cubo gris)—COBALTO
17. Pirita (dorado)—HIERRO
18. Columbinita (quemado, franja gris) —NIOBIO, TANTALIO
19. BISMUTO nativo (brillante)
20. Rodocrosita (rosa)—MANGANESO
21. Rutilo (macla brillante)—TITANIO
22. PLATA nativa (filigrana sobre cuarzo)
23. Pirolusita (negro, quebradizo)—MANGANESO

CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de:

- Describir las fuentes principales de los metales
- Describir algunas técnicas de pretratamiento de menas
- Describir algunos procesos de reducción para producir metales libres
- Describir algunas técnicas de refinación (purificación) de metales
- Describir la metalurgia específica de cinco metales: magnesio, aluminio, hierro, cobre y oro

Metales

Los metales se emplean en gran escala para fines estructurales en edificios, automóviles, ferrocarriles, barcos y aviones. También sirven como conductores del calor y electricidad. La investigación en medicina y en nutrición en décadas recientes ha permitido profundizar en las importantes funciones biológicas de los metales. Los metales Na, K, Ca y Mg, así como algunos no metales (C, H, O, N, P y S), se hallan presentes en el cuerpo humano en cantidades sustanciales. Muchos otros metales se encuentran presentes en menor cantidad, pero son esenciales para el bienestar humano (consulte el ensayo de Química aplicada "Elementos en trazas y vida" en el capítulo 27). En este capítulo se explicará el estado en que se encuentran los metales en la naturaleza y se examinarán los procesos para obtenerlos a partir de sus menas.

26.1 Estado natural de los metales

Cuando se estudió la periodicidad se vio que el carácter metálico aumenta hacia la izquierda y hacia abajo en la tabla periódica (consulte la sección 4.10) y que los óxidos de casi todos los metales son básicos (consulte la sección 5.9). Los óxidos de algunos metales (y metaloides) son anfóteros (consulte la sección 10.6). En la sección 13.17 se describió el enlace metálico y se relacionó la efectividad de este enlace con las propiedades características de los metales.

Las propiedades de los metales influyen en el tipo de menas en que se encuentran y en los procesos metalúrgicos que se emplean para extraerlos de dichas menas. Los metales con potencial estándar de reducción negativo (metales activos) se encuentran en la naturaleza en estado combinado. Aquellos con potencial de reducción positivo (los metales menos activos) pueden encontrarse en estado libre no combinado como **mena nativa**. Ejemplos de menas nativas son Cu, Ag, Au y los menos abundantes Pt, Os, Ir, Ru, Rh y Pd. Cu, Ag y Au también se encuentran en estado combinado.

▶ Debido a que han estado a nuestro alcance en su forma nativa a lo largo de la historia, el Cu, el Ag y el Au se han utilizado por largo tiempo para fabricar monedas y otros objetos de valor, por lo que se les conoce como "metales de acuñación".

Muchos compuestos "insolubles" de los metales se encuentran en la corteza terrestre. Los sólidos que contienen estos compuestos son las **menas** de las cuales se extraen los metales. Las menas contienen **minerales**, los cuales son sustancias inorgánicas sólidas de procedencia natural que tienen composición química definida y estructura cristalina característica. Estos minerales se encuentran en mezclas con cantidades relativamente grandes de **ganga** (arena, tierra, rocas y otros materiales). Los compuestos solubles se hallan disueltos en el mar o en camas salinas en áreas donde grandes cuerpos acuíferos se han evaporado. Estas menas de metal pueden clasificarse según los aniones con los que se encuentran combinados los iones metálicos (tabla 26.1 y figura 26.1).

Metalurgia

La **metalurgia** es la extracción de metales de sus menas y la preparación de los metales para su uso. De ordinario comprende varias etapas: 1) explotación de la mena, 2) pretratamiento de la mena, 3) reducción de la mena a metal libre, 4) refinación o purificación del metal y 5) aleación, si es necesario.

Tabla 26.1 Tipos comunes de menas

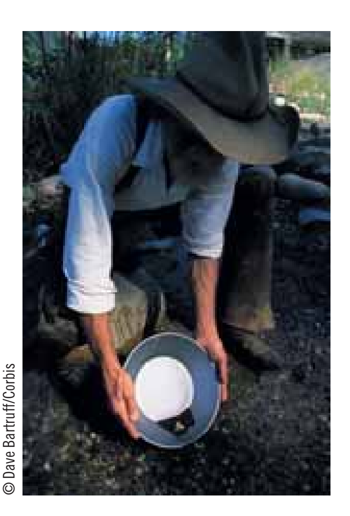
Anión	Ejemplos y nombres de minerales
ninguno (menas nativas)	Au, Ag, Pt, Os, Ir, Ru, Rh, Pd, As, Sb, Bi, Cu
óxido	hematita, Fe_2O_3; magnetita, Fe_3O_4; bauxita, Al_2O_3; casiterita, SnO_2; periclasa, MgO; sílice, SiO_2
sulfuro	esfalerita, ZnS; galena, PbS; pirita de hierro, FeS_2; cinabrio, HgS
cloruro	sal gema, NaCl; silvita, KCl; carnalita, $KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$
carbonato	caliza, $CaCO_3$; magnesita, $MgCO_3$; dolomita, $MgCO_3 \cdot CaCO_3$; rodocrosita, $MnCO_3$
sulfato	yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$; sal de Epsom, $MgSO_4 \cdot 7H_2O$; barita, $BaSO_4$
silicato	berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$; caolinita, $Al_2(Si_2O_8)(OH)_4$; espodumeno, $LiAl(SiO_3)_2$

► Los minerales más diseminados son los silicatos; sin embargo, la extracción de metales de los silicatos es muy difícil. Los metales se extraen de las menas de silicatos sólo cuando no existe otra alternativa más económica.

26.2 Pretratamiento de menas

Luego de extraerlas de las minas, muchas menas deben concentrarse para eliminar la mayor parte de la ganga. La densidad de casi todos los sulfuros es relativamente alta y son más densos que la ganga. Luego de pulverizarlos, las partículas de ganga más ligeras se eliminan por varios métodos. En uno de dichos métodos se insufla aire a la mena para eliminar las partículas más ligeras en un separador ciclónico (figura 26.2a). Estas partículas se pueden separar haciendo pasar la mena molida a través de varios tamices de alambre en vibración o en mesas inclinadas vibratorias provistas de mallas de alambre.

Las partículas hidrófilas (afines al agua) se humectan con el agua; las partículas hidrófobas (repelentes al agua) no se humectan bien con el agua. Estos dos tipos de partículas se separan mediante el **proceso de flotación**. Este método se aplica en particular a los sulfuros, carbonatos y silicatos, los cuales no se humectan con el agua o también pueden hacerse repelentes al agua mediante tratamiento; su superficie se recubre con facilidad de una capa de aceite u otros agentes de flotación. Se insufla aire a través de una suspensión remolinada de esta mena en agua y aceite (u otro agente). En el aceite que cubre las partículas de mineral se forman burbujas, las cuales hacen que las partículas se eleven a la superficie. Mediante una capa de aceite y un agente emulsificante se evita la ruptura y escape de burbujas. En la superficie se forma una espuma concentrada de mena. Haciendo variar las cantidades relativas de aceite y agua, tipo de aditivos del aceite, presión de aire, y otros factores, incluso es posible separar sulfuros, carbonatos o silicatos metálicos unos de otros (figura 26.2b).



© Dave Bartruff/Corbis

La separación de oro por lavado en batea es posible debido a la alta densidad del metal nativo, el cual permite que se le separe de rocas y minerales menos densos.

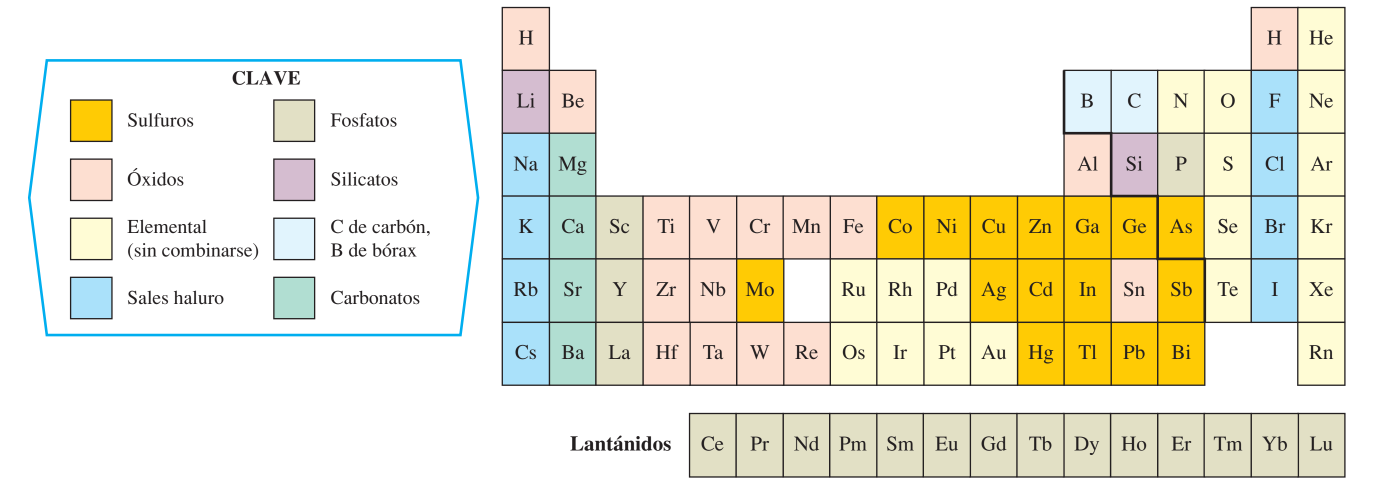
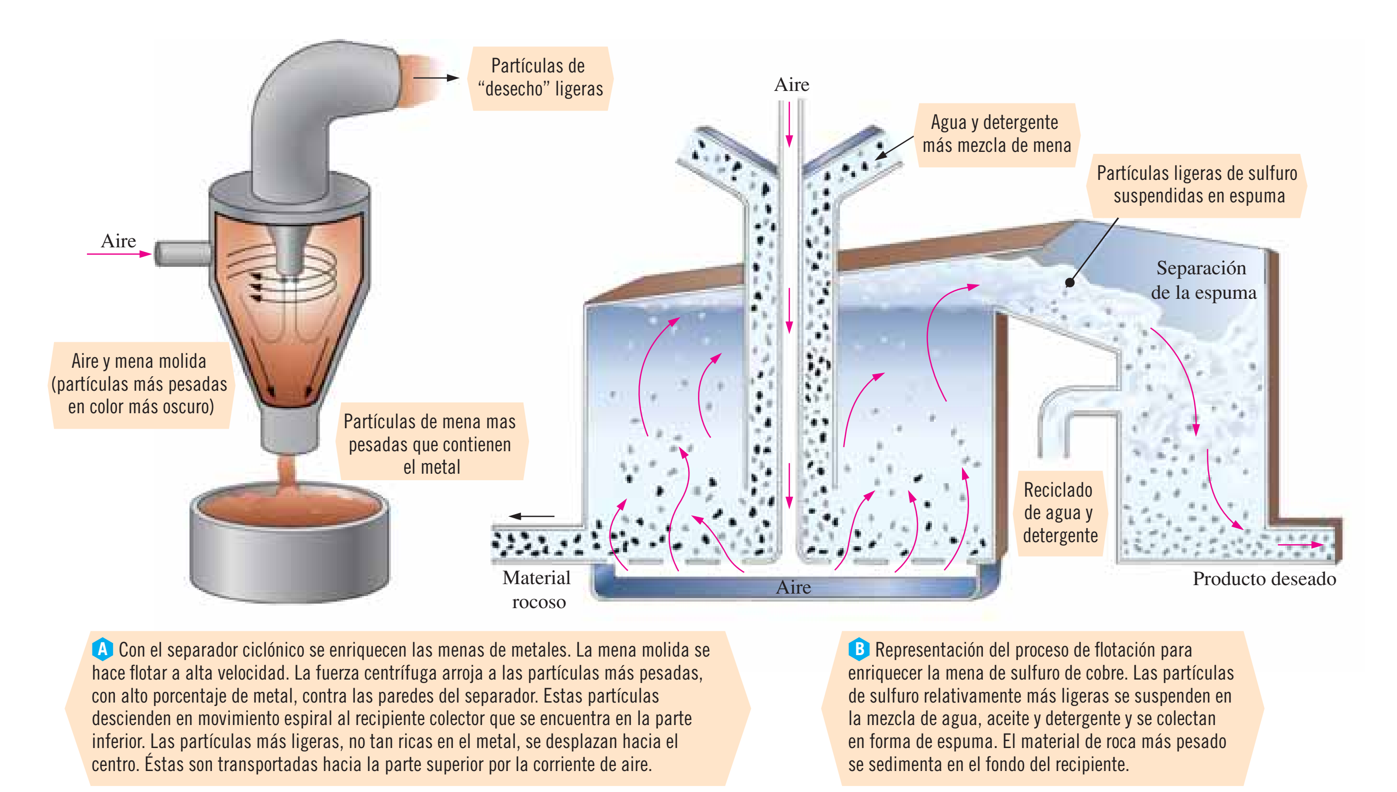


Figura 26.1 Principales fuentes naturales de los elementos. Las sales haluro solubles se encuentran en océanos, lagos salados, pozos de salmuera y depósitos sólidos. Casi todo el helio se obtiene de pozos en Estados Unidos y Rusia; la mayor parte de los demás gases nobles se obtienen del aire.



A Con el separador ciclónico se enriquecen las menas de metales. La mena molida se hace flotar a alta velocidad. La fuerza centrífuga arroja a las partículas más pesadas, con alto porcentaje de metal, contra las paredes del separador. Estas partículas descienden en movimiento espiral al recipiente colector que se encuentra en la parte inferior. Las partículas más ligeras, no tan ricas en el metal, se desplazan hacia el centro. Éstas son transportadas hacia la parte superior por la corriente de aire.

B Representación del proceso de flotación para enriquecer la mena de sulfuro de cobre. Las partículas de sulfuro relativamente más ligeras se suspenden en la mezcla de agua, aceite y detergente y se colectan en forma de espuma. El material de roca más pesado se sedimenta en el fondo del recipiente.

Figura 26.2 Diferentes formas de separar menas de metales.

© Charles D. Winters

Algunas menas de sulfuro: pirita de hierro (oro de los tontos), FeS_2; galena negra, PbS; oropimente amarillo, As_2S_3.

Otro proceso de pretratamiento comprende una modificación química. Con éste, los compuestos metálicos se convierten en formas del compuesto que se reducen con más facilidad. Los carbonatos e hidróxidos pueden someterse a calentamiento para eliminar CO_2 y H_2O, respectivamente.

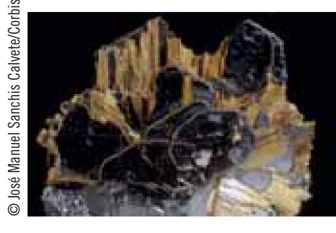
$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$Mg(OH)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} MgO(s) + H_2O(g)$$

Algunos sulfuros se convierten en óxidos por **tostado**, esto es, sometiéndolos a calentamiento por debajo de su punto de fusión en presencia de aire. Por ejemplo,

$$2ZnS(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2ZnO(s) + 2SO_2(g)$$

El tostado de menas de sulfuro causa contaminación del aire; cantidades enormes de SO_2 se escapan a la atmosfera (consulte la sección 6.8), donde causan un gran daño ambiental (figura 26.3). Las leyes federales de Estados Unidos establecen que debe limitarse la cantidad de SO_2 que escapa a la atmosfera junto con gases de escape y gases combustibles. En la actualidad, casi todo el SO_2 del tostado se recupera y se usa en la fabricación de ácido sulfúrico (consulte la sección 28.12).



© José Manuel Sanchis Calvete/Corbis

El rutilo, el cual aparece aquí en forma de cristales finos quemados y de negros más gruesos, es TiO_2.

© Ray Pfortner/RayPfortner.com

Figura 26.3 El dióxido de azufre, $SO_2(g)$, que escapa del tostado de las menas de sulfuros (o la quema de carbón en las centrales eléctricas) reacciona con el agua de la atmosfera y forma lluvia ácida, la cual puede dañar seriamente los árboles, como los del suroeste de Estados Unidos que se muestran en la fotografía.

26.3 Reducción a metales libres

El método de reducción que se utiliza para reducir metales a partir de sus compuestos en menas a metales libres depende de la fuerza con que los iones metálicos estén unidos a los aniones. Cuando el enlace es fuerte, se requiere más energía para reducirlos a metales. Esto hace que el proceso de reducción sea más costoso. Los metales más activos suelen tener los enlaces más fuertes.

Los metales menos reactivos se encuentran en estado libre y, por lo tanto, no necesitan someterse a reducción; tal es el caso del Au, la Ag y el Pt. Esta es la razón por la que el oro y la plata se han utilizado como metales libres desde la prehistoria. Algunos metales menos activos, como el Hg, pueden obtenerse de manera directa de sus menas de sulfuro mediante tostado. El tostado hace que los iones metálicos se reduzcan a metales libres por oxidación de los iones sulfuro para formar SO_2 gaseoso.

▶ ¿Es posible utilizar los estados de oxidación (capítulo 5) para identificar cuáles elementos se oxidan y cuáles se reducen?

$$\underset{\text{cinabrio}}{HgS(s)} + \underset{\text{del aire}}{O_2(g)} \xrightarrow{\text{calor}} SO_2(g) + \underset{\text{obtenido como vapor; luego se condensa}}{Hg(g)}$$

En el tostado de los sulfuros de los metales más activos se producen óxidos metálicos, pero no metales libres.

$$2NiS(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2NiO(s) + 2SO_2(g)$$

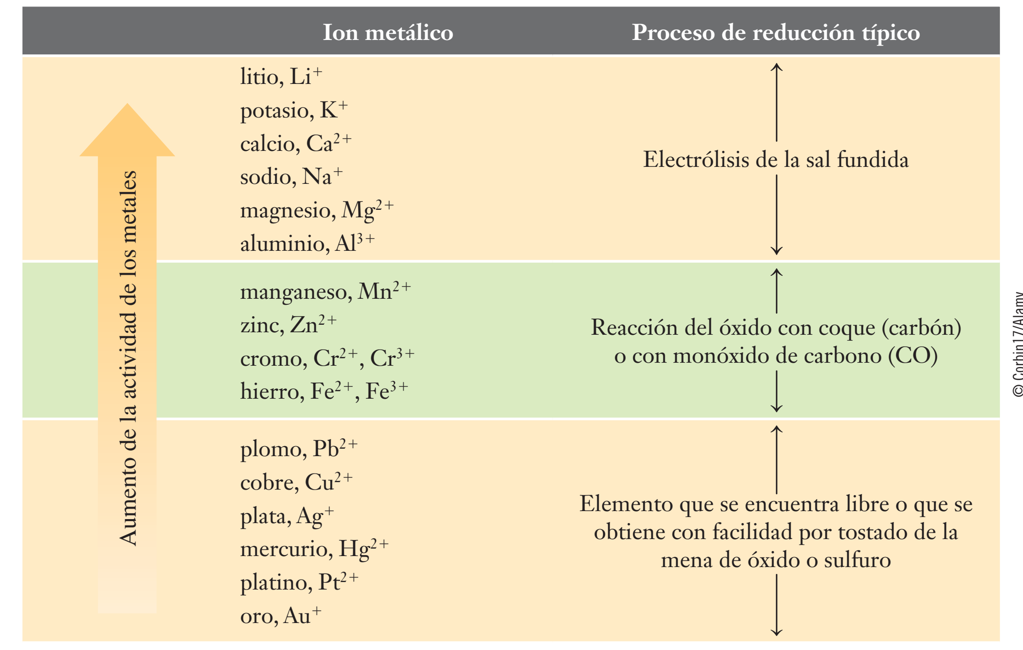
En el proceso que recibe el nombre de **fundición**, los óxidos metálicos resultantes del tostado se reducen a metales libres con coque (carbón impuro), CO, u otro agente reductor, como H_2, Fe o Al.

$$SnO_2(s) + 2C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Sn(\ell) + 2CO(g)$$

$$WO_3(s) + 3H_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} W(s) + 3H_2O(g)$$

Los metales muy activos, como Al y Na, se reducen por medios electroquímicos, generalmente a partir de sus sales anhidras fundidas. Si hay H_2O presente, ésta se reduce en lugar de los metales más activos. En las tablas 26.2 y 26.3 se compendian los procesos de reducción de algunos iones metálicos.

Tabla 26.2 Procesos de reducción de algunos metales



Ion metálico	Proceso de reducción típico
litio, Li^+ potasio, K^+ calcio, Ca^{2+} sodio, Na^+ magnesio, Mg^{2+} aluminio, Al^{3+}	Electrólisis de la sal fundida
manganeso, Mn^{2+} zinc, Zn^{2+} cromo, Cr^{2+}, Cr^{3+} hierro, Fe^{2+}, Fe^{3+}	Reacción del óxido con coque (carbón) o con monóxido de carbono (CO)
plomo, Pb^{2+} cobre, Cu^{2+} plata, Ag^+ mercurio, Hg^{2+} platino, Pt^{2+} oro, Au^+	Elemento que se encuentra libre o que se obtiene con facilidad por tostado de la mena de óxido o sulfuro

El mineral rosa rodocrosita es carbonato de manganeso, $MnCO_3$.

Tabla 26.3 Algunos procesos de reducción específicos

Metal	Compuesto (mena)	Proceso de reducción	Comentarios
mercurio	HgS (cinabrio)	Reducción por tostado; calentamiento de la mena en aire $HgS + O_2 \xrightarrow{calor} Hg + SO_2$	
cobre	sulfuros como Cu_2S (calcocita)	Insuflado de oxígeno a través de Cu_2S fundido purificado $Cu_2S + O_2 \xrightarrow{calor} 2Cu + SO_2$	Se requieren etapas preliminares de concentración de la mena y purificación para eliminar impurezas de FeS
zinc	ZnS (esfalerita)	Conversión en óxido y reducción con carbono $2ZnS + 3O_2 \xrightarrow{calor} 2ZnO + 2SO_2$ $ZnO + C \xrightarrow{calor} Zn + CO$	Este proceso también se usa en la obtención de plomo a partir de galena, PbS
hierro	Fe_2O_3 (hematita)	Reducción con monóxido de carbono producido a partir de coque $2C\ (coque) + O_2 \xrightarrow{calor} 2CO$ $Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{calor} 2Fe + 3CO_2$	
titanio	TiO_2 (rutilo)	Conversión del óxido en sal de haluro y reducción con un metal activo $TiO_2 + 2Cl_2 + 2C \xrightarrow{calor} TiCl_4 + 2CO$ $TiCl_4 + 2Mg \xrightarrow{calor} Ti + 2MgCl_2$	También se usa en la reducción del UF_4 que se obtiene del UO_2, pechblenda
tugsteno	$FeWO_4$ (wolframita)	Reducción con hidrógeno $WO_3 + 3H_2 \xrightarrow{calor} W + 3H_2O$	También se usa para el molibdeno
aluminio	$Al_2O_3 \cdot xH_2O$ (bauxita)	Reducción electrolítica (electrólisis) en criolita fundida, $Na_3[AlF_6]$ a $\simeq$1000 °C $2Al_2O_3 \longrightarrow 4Al + 3O_2$	
sodio	NaCl (agua de mar)	Electrólisis de cloruros fundidos $2NaCl \longrightarrow 2Na + Cl_2$	También para calcio, magnesio y otros metales activos de los grupos 1A y 2A

26.4 Refinación de metales

Los metales que se obtienen por procesos de reducción casi siempre son impuros. Es común que se requiera una **refinación** (purificación), la cual puede efectuarse por destilación si el metal es más volátil que sus impurezas, como es el caso del mercurio. Entre los metales que se purifican por electrólisis (consulte las secciones 21.3 a 21.7) están el Al (sección 26.6), Cu (sección 26.8), Ag y Au (sección 26.9).

La **refinación por zonas** suele utilizarse cuando se requieren metales de suma pureza en aplicaciones como celdas solares y semiconductores (consulte la sección 13.7). Un calentador de inducción rodea una barra del sólido impuro y pasa lentamente de un extremo a otro de la misma (figura 26.4). A medida que va pasando el calentador, se funden porciones de la barra, las cuales recristalizan con lentitud conforme se retira el calentador. La impureza no se acomoda en el cristal metálico con tanta facilidad como el elemento de interés, de modo que ésta permanece en la parte fundida y es arrastrada junto con el resto de la porción fundida hasta que llega al final de la barra. El paso repetido del elemento calentador permite obtener una barra de alta pureza. El extremo que contiene la impureza se puede cortar y reciclar.

Luego de la refinación, muchos metales se alean, o se mezclan con otros elementos para cambiar sus características físicas y químicas. En algunos casos ciertas impurezas se mantienen durante la refinación, pues su presencia mejora las propiedades del metal. Por ejemplo, una pequeña cantidad de carbono en el hierro aumenta en forma notable su dureza. Algunos ejemplos de aleaciones son el latón (Cu y Zn), el bronce (Cu y Sn), el duraluminio (Al, Cu, Mg y Mn) y el acero inoxidable (Fe, Cu, Mn, más otros).

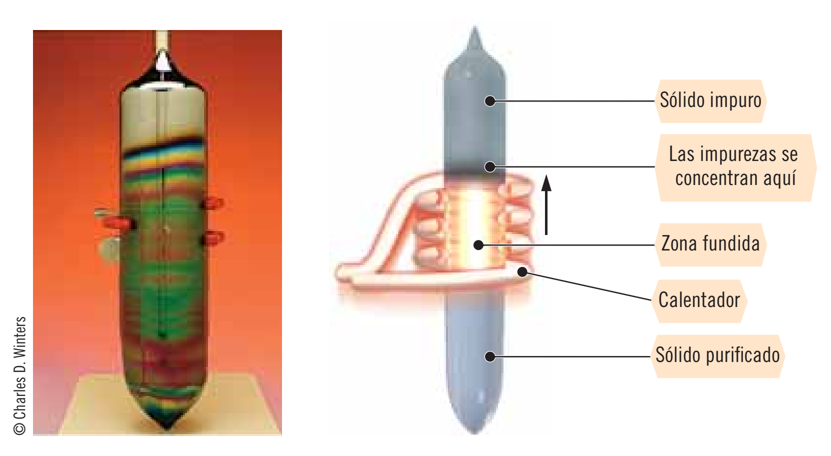


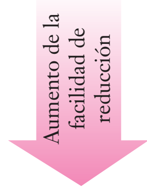
Figura 26.4 El silicio ultrapuro se produce mediante refinación por zonas como se muestra en el esquema a la derecha.

Metalurgia de metales específicos

La metalurgia de Mg, Al, Fe, Cu y Au se estudiará como ejemplos específicos. El orden del incremento de los potenciales estándar de reducción de estos metales indica el orden de aumento de la facilidad de reducción a metales libres.

▶ El Mg y el Al son metales activos, el Fe y el Cu son moderadamente activos y el Au es relativamente inactivo.

Semirreacción de reducción	Potencial estándar de reducción E^0, Volts
$Mg^{2+} + 2e^- \longrightarrow Mg$	−2.37
$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$	−1.66
$Fe^{2+} + 2e^- \longrightarrow Fe$	−0.44
$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow Cu$	+0.337
$Au^{3+} + 3e^- \longrightarrow Au$	+1.50



26.5 Magnesio

Por su baja densidad (1.74 g/cm^3), el Mg se emplea en aleaciones estructurales de peso ligero de partes de automóviles y de aviones. Las menas de magnesio se encuentran de manera común en forma de carbonatos, pero casi todo el magnesio proviene de las salmueras y del mar (figura 26.5). El agua de mar contiene 0.13% de Mg en masa.

Los iones magnesio se precipitan como $Mg(OH)_2$ por adición de $Ca(OH)_2$ (cal apagada) al agua de mar. La cal apagada se obtiene a partir de conchas de ostras molidas ($CaCO_3$), las cuales se someten a calentamiento para formar cal viva (CaO), y luego se le añade una cantidad limitada de agua (apagado).

$$CaCO_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g) \qquad \text{producción de cal viva}$$

$$CaO(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow Ca(OH)_2(s) \qquad \text{cal apagada}$$

$$Ca(OH)_2(s) + Mg^{2+}(ac) \longrightarrow Ca^{2+}(ac) + Mg(OH)_2(s) \qquad \text{precipitación}$$

Las conchas de ostras se componen principalmente de $CaCO_3$.

La última reacción ocurre porque el K_{ps} del $Mg(OH)_2$, 1.5×10^{-11}, es mucho menor que el del $Ca(OH)_2$, 7.9×10^{-6}. La suspensión blanca lechosa de $Mg(OH)_2$ se filtra y a continuación el $Mg(OH)_2$ sólido se neutraliza con HCl para producir una solución de $MgCl_2$. La evaporación del agua produce $MgCl_2$ sólido, el cual entonces se funde y se somete a electrólisis (figura 26.6) en atmosfera inerte para formar Mg fundido y Cl_2 gaseoso. Los productos se van separando conforme se van formando para evitar que se recombinen.

$$Mg(OH)_2(s) + 2[H^+(ac) + Cl^-(ac)] \longrightarrow [Mg^{2+}(ac) + 2Cl^-(ac)] + 2H_2O$$

$$\xrightarrow[\text{entonces se funde el sólido}]{\text{se evapora la solución,}} MgCl_2(\ell) \xrightarrow{\text{electrólisis}} Mg(\ell) + Cl_2(g)$$

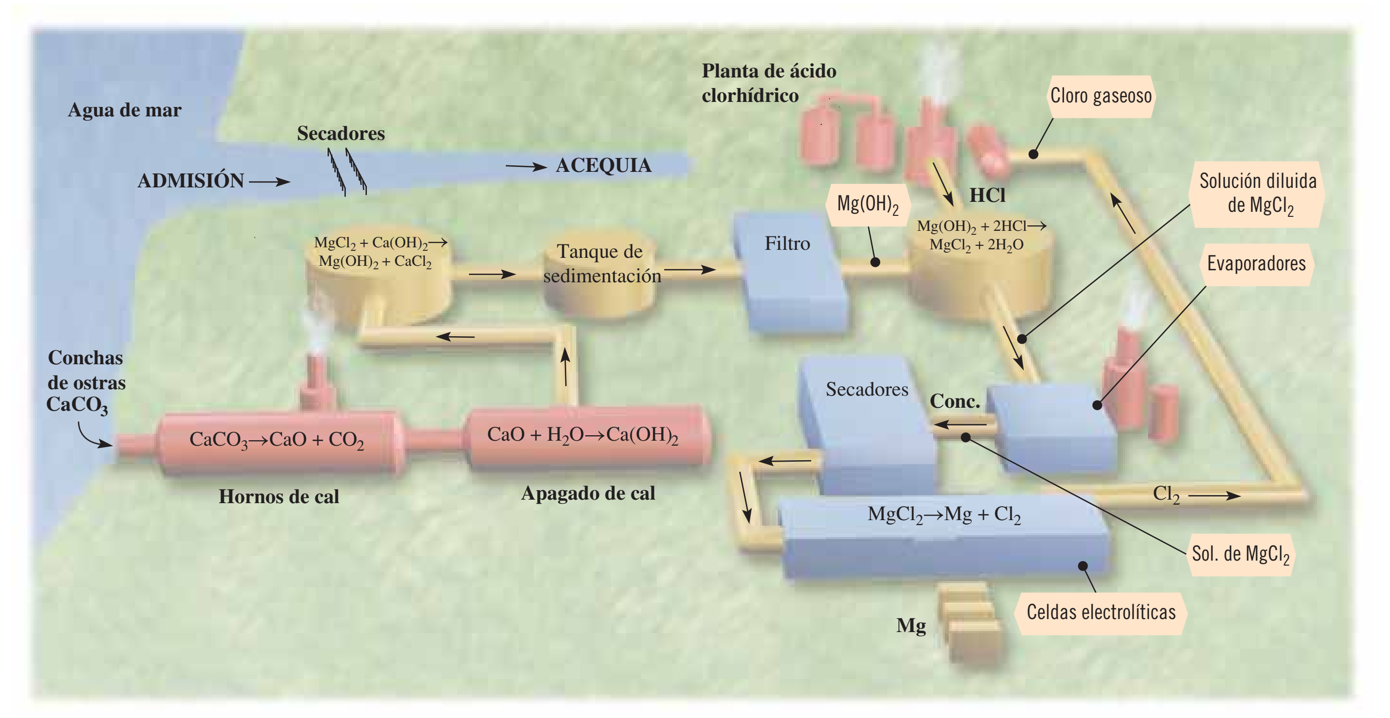


Figura 26.5 Diagrama esquemático de una planta industrial para la obtención de magnesio a partir de iones Mg^{2+} del agua de mar.

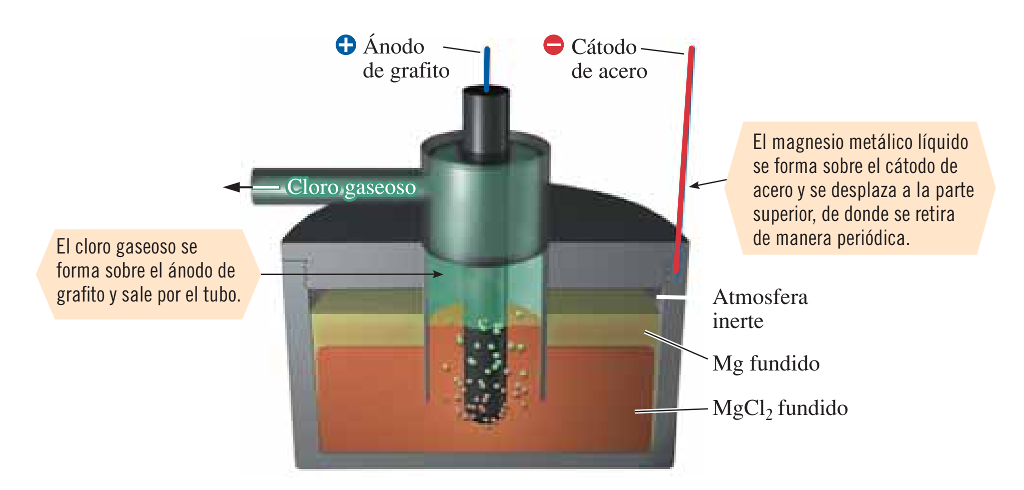


Figura 26.6 Celda para la electrólisis de $MgCl_2$ fundido. El magnesio metálico se forma sobre el cátodo de acero y sube a la parte superior, de donde se extrae de manera periódica. El cloro gaseoso se forma alrededor del ánodo de grafito y sale por el tubo.

El magnesio se moldea en lingotes y se alea con otros metales ligeros. El subproducto Cl_2 se utiliza para producir más HCl, el cual se emplea en la neutralización del $Mg(OH)_2$.

26.6 Aluminio

▶ Recuerde que el Al_2O_3 es anfótero; las impurezas como óxidos de hierro, que no son anfóteros, se separan de la mena cruda.

El aluminio es el metal no ferroso de mayor importancia comercial. Su química y usos se estudiarán en la sección 27.7. El aluminio se obtiene a partir de la bauxita, u óxido de aluminio hidratado, $Al_2O_3 \cdot xH_2O$. Los iones aluminio pueden reducirse a Al por electrólisis sólo en ausencia de H_2O. Primero, la bauxita molida se purifica por solución de ésta en una solución concentrada de hidróxido de sodio, NaOH, para formar $Na[Al(OH)_4]$ soluble. A continuación se precipita $Al(OH)_3 \cdot xH_2O$ de la solución filtrada insuflando dióxido de carbono

para neutralizar el NaOH que no reaccionó y un ion OH^- por unidad formular de $Na[Al(OH)_4]$. El producto hidratado se deshidrata por calentamiento para producir Al_2O_3.

$$Al_2O_3(s) + 2NaOH(ac) + 3H_2O(\ell) \longrightarrow 2Na[Al(OH)_4](ac)$$

$$2Na[Al(OH)_4](ac) + CO_2(ac) \longrightarrow 2Al(OH)_3(s) + Na_2CO_3(ac) + H_2O(\ell)$$

$$2Al(OH)_3(s) \xrightarrow{\text{calor}} Al_2O_3(s) + 3H_2O(g)$$

▶ Por claridad, no se muestra el agua de hidratación.

El punto de fusión del Al_2O_3 es de 2045 °C. La electrólisis del Al_2O_3 fundido puro debe llevarse a cabo a ésta o a temperatura más alta, con un gran costo. En algunos procesos metalúrgicos, se agrega otra sustancia para reaccionar (o disolver) con la carga o un producto de la reducción; a dicho aditivo de le llama **fundente**. Cuando se agrega a este proceso el mineral de criolita ($Na_3[AlF_6]$), que se funde a menor temperatura (1012 °C), como un flujo, el Al_2O_3 se disuelve en criolita fundida a un menor punto de fusión. La mezcla fundida puede someterse a electrólisis a 1000 °C con electrodos de carbón. En la figura 26.7 se muestra la celda que se utiliza en este proceso industrial y se conoce con el nombre de **proceso Hall-Héroult**.

▶ De ordinario, una mezcla de compuestos tiene un punto de fusión menor que cualquiera de los compuestos puros (consulte el capítulo 14).

La superficie interna de la celda está cubierta con carbón o hierro carbonizado, la cual funciona como cátodo, donde los iones aluminio se reducen a metal libre. El ánodo de grafito se oxida a CO_2 gaseoso y, por lo tanto, debe reemplazarse con frecuencia. Este reemplazo representa uno de los costos principales de la fabricación de aluminio.

(cátodo)	$4[Al^{3+} + 3e^-$	$\longrightarrow$	$Al(\ell)]$
(ánodo)	$3[C(s) + 2O^{2-}$	$\longrightarrow$	$CO_2(g) + 4e^-]$
(reacción neta)	$4Al^{3+} + 3C(s) + 6O^{2-}$	$\longrightarrow$	$4Al(\ell) + 3CO_2(g)$

El aluminio fundido es más denso que la criolita fundida, de modo que éste se colecta en el fondo de la celda, de donde se retira y se deja enfriar para que se solidifique.

El proceso Alcoa cloro, un método más económico, también se ha estado utilizando a nivel comercial. La bauxita anhidra primero se hace reaccionar con Cl_2, en presencia de carbón, para convertirla en $AlCl_3$. A continuación el $AlCl_3$ se funde y se somete a electrólisis para producir aluminio y Cl_2. El cloro recuperado se vuelve a utilizar en la primera etapa.

© Charles D. Winters

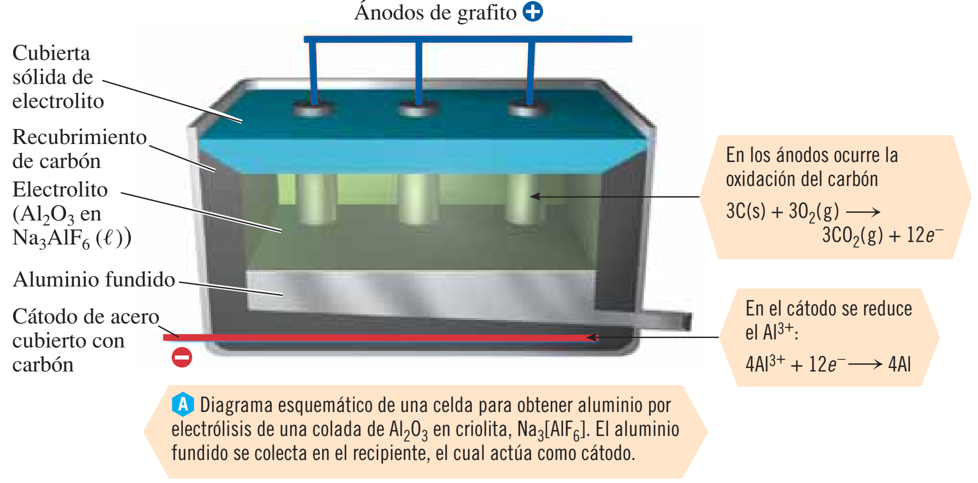
Muchos artículos de consumo están hechos de aluminio.

$$2Al_2O_3(s) + 3C(\text{coque}) + 6Cl_2(g) \longrightarrow 4AlCl_3(s) + 3CO_2(g)$$

$$2AlCl_3(\ell) \longrightarrow 2Al(\ell) + 3Cl_2(g)$$

En este proceso se emplea sólo 30% de la energía eléctrica que se usa en el proceso Hall-Héroult.

El uso de grandes cantidades de energía eléctrica en la electrólisis hace que la fabricación de aluminio a partir de menas sea una metalurgia de alto costo. En los métodos de reciclado de aluminio se consume menos de 10% de la energía que se requiere para obtener metal nuevo a partir de bauxita mediante el proceso Hall-Héroult. En el proceso de reciclado de Al se obtiene más de la mitad de la producción de este metal en la actualidad.



A Diagrama esquemático de una celda para obtener aluminio por electrólisis de una colada de Al_2O_3 en criolita, $Na_3[AlF_6]$. El aluminio fundido se colecta en el recipiente, el cual actúa como cátodo.

© Bruce Forester/Stone/Getty Images

B Colada de aluminio fundido. Las celdas electrolíticas que se emplean en el proceso Hall–Héroult aparecen de fondo.

Figura 26.7 Producción electrolítica de metal de aluminio.

El reciclado de latas de aluminio para envasar bebidas ahora es tan exitoso que más de dos terceras partes de este aluminio se usan para producir latas nuevas. El tiempo que tarda en desaparecer un conjunto de latas de los anaqueles de los supermercados hasta que aparecen nuevas latas fabricadas con el mismo aluminio es de apenas unas cuantas semanas.

26.7 Hierro

► En el Fe_3O_4, el estado de oxidación formal del hierro es de $+\frac{8}{3}$. Dos terceras partes de los átomos de Fe se encuentran en el estado +3 y el otro tercio en el estado +2. En ocasiones la fórmula se escribe como $Fe_2O_3 \cdot FeO$.

Los menas de hierro más deseables contienen hematita, Fe_2O_3, o magnetita, Fe_3O_4. A medida que se han ido agotando estas menas de alto grado, la taconita, que es magnetita en roca silícea muy dura, se ha convertido en una fuente importante de hierro. El óxido se reduce en altos hornos (figura 26.8) con monóxido de carbono. Por la parte superior del horno se alimenta coque mezclado con caliza ($CaCO_3$) y mena molida como la *carga*. Por la parte inferior del horno se introduce un chorro de aire caliente que quema el coque para convertirlo en monóxido de carbono con generación de más calor.

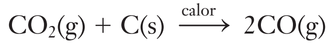
$$2C(s) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2CO(g) + \text{calor}$$

Extracción de mena de hierro de una mina a cielo abierto.

La mayor parte del óxido se reduce a hierro fundido con el monóxido de carbono, aunque parte también se reduce de manera directa con el coque. Tienen lugar varias reducciones en forma gradual (véase la figura 26.8). Sin embargo, las reacciones principales del Fe_3O_4 pueden resumirse como sigue:

$$
\begin{array}{lrcl}
 & Fe_3O_4 + CO & \longrightarrow & 3FeO + CO_2 \\
 & 3(FeO + CO & \longrightarrow & Fe + CO_2) \\
\hline
\text{global:} & Fe_3O_4(s) + 4CO(g) & \longrightarrow & 3Fe(\ell) + 4CO_2(g)
\end{array}
$$

Gran parte del CO_2 reacciona con exceso de coque para formar más CO y así reducir la carga siguiente con que se alimenta al horno.



$$CO_2(g) + C(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2CO(g)$$

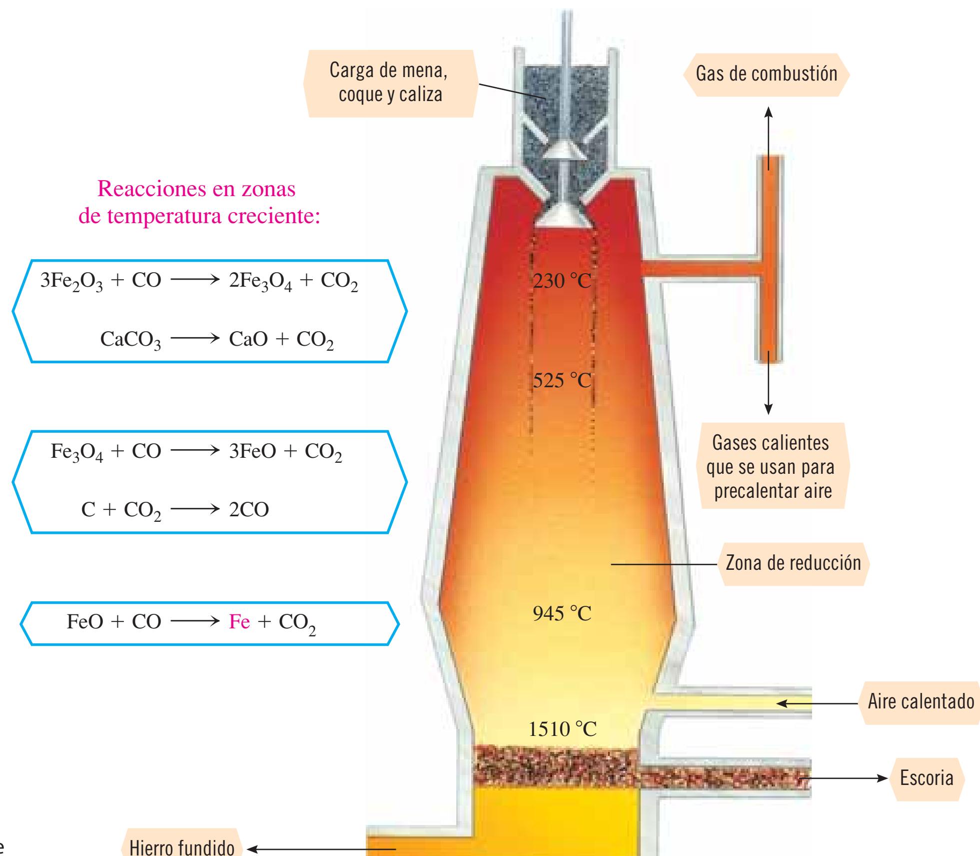


Figura 26.8 Dibujo esquemático de un alto horno para la reducción de una mena de hierro.

La caliza, que actúa como fundente, reacciona con la ganga silícea de la mena para producir una **escoria** fundida de silicato de calcio.

$$\underset{\text{caliza}}{CaCO_3(s)} \xrightarrow{\text{calor}} CaO(s) + CO_2(g)$$

$$CaO(s) + \underset{\text{ganga}}{SiO_2(s)} \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{escoria}}{CaSiO_3(\ell)}$$

► En la reacción de un óxido metálico (básico) con un óxido no metálico (ácido) se forma una sal.

La escoria es menos densa que el hierro fundido; flota en la superficie del hierro y lo protege de la oxidación atmosférica. Ambos se retiran de manera periódica. Parte de la escoria se emplea después en la fabricación de cemento.

► Una cantidad considerable de escoria también se emplea para neutralizar suelos ácidos. Si no hubiera en qué usar la escoria, su desecho causaría graves problemas económicos y ambientales.

El hierro que se obtiene de los altos hornos contiene carbón, entre otras cosas. Éste recibe el nombre de **hierro en bruto**. Si se vuelve a fundir, se vacía en moldes y se enfría, se convierte en **hierro fundido**. Éste es quebradizo debido a que contiene mucho carburo de hierro, Fe_3C. Si se elimina todo el carbono, se obtiene hierro casi puro, el cual tiene apariencia plateada, es muy blando y poco útil. Si se elimina *parte* del carbono y se agregan otros metales como Mn, Cr, Ni, W, Mo y V, la mezcla se vuelve muy resistente y se conoce con el nombre de **acero**. Existen muchos tipos de acero, los cuales contienen metales aleados y otros elementos en proporciones controladas diversas (tabla 26.4). Los aceros inoxidables tienen gran resistencia a la tensión y excelente resistencia a la corrosión. Los aceros más comunes tienen del 14 al 18% de cromo y del 7 al 9% de níquel.

El acero en bruto también se convierte en acero quemando casi todo el carbón con O_2 en un horno de oxígeno básico (figura 26.9). El oxígeno se insufla por un tubo resistente al calor insertado por debajo de la superficie del hierro *fundido*. El carbón se quema y se convierte en CO, el cual se sigue quemando y escapa como CO_2.

Tabla 26.4 Algunos aceros y su uso

Nombre	Composición	Propiedades	Usos
acero al carbón	1.3% C, 98.7% Fe	duro	hojas de acero, herramientas
acero al manganeso	10-18% Mn, 90-82% Fe, 0.5% C	duro, resistente al desgaste	rieles de ferrocarril, cajas fuertes, armaduras
acero inoxidable	14-18% Cr, 7-9% Ni, 79-73% Fe, 0.2% C	resistente a la corrosión	cuchillería, instrumentos cortantes
acero al níquel	2-4% Ni, 98-96% Fe, 0.5% C	duro, elástico, resistente a la corrosión	ejes motores, engranes, cables
acero invar	36% Ni, 64% Fe, 0.5% C	bajo coeficiente de expansión	escalas indicadoras, cintas métricas
acero al silicio	1-5% Si, 99-95% Fe, 0.5% C	duro, resistente, altamente magnético	imanes
durirón	12-15% Si, 88-85% Fe, 0.85% C	resistente a la corrosión con ácidos	tubos
acero de alta velocidad	14-20% W, 86-80% Fe, 0.5% C	conserva el templado cuando está caliente	herramientas de corte de alta velocidad

© Charles D. Winters

Pila de manganeso metálico. El manganeso es un elemento importante en aceros que deben tener una gran resistencia mecánica. Algunos de estos aceros sirven para fabricar trituradoras de rocas.

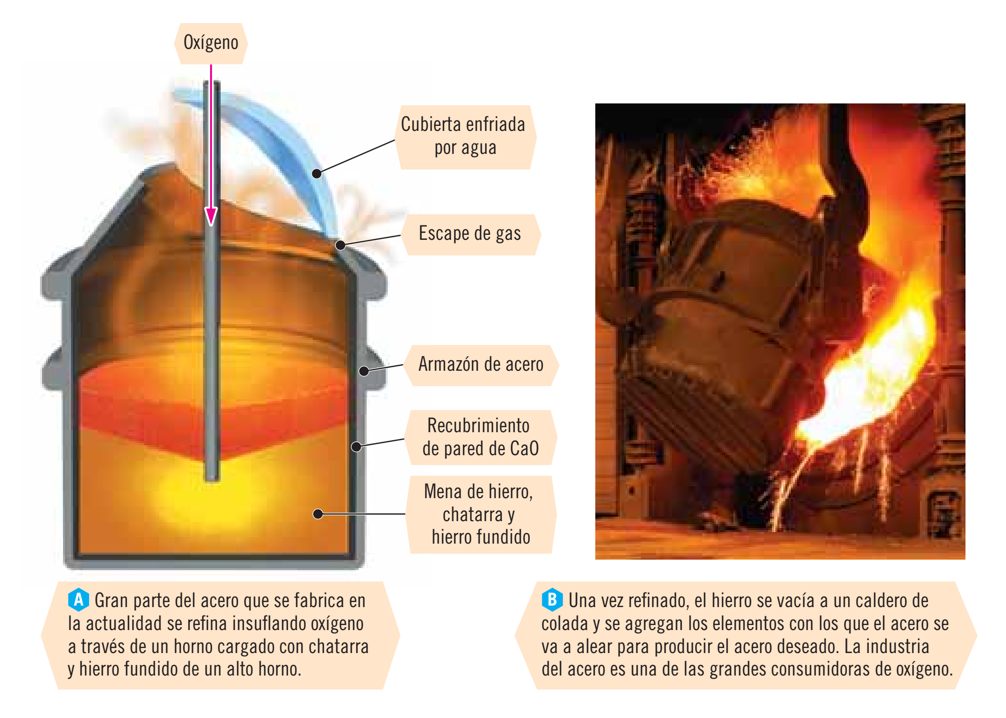


Figura 26.9 Representación del horno de procesamiento básico con oxígeno.

26.8 Cobre

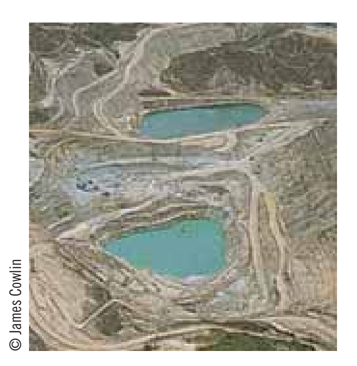


Figura 26.10 Mina de cobre a cielo abierto cerca de Bagdad, Arizona.

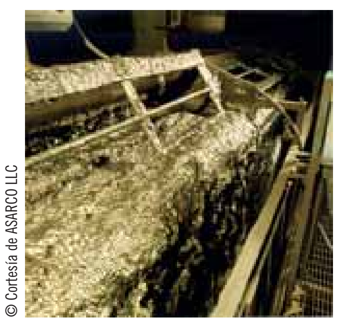


Figura 26.11 Enriquecimiento de una mena de cobre por flotación.

▶ Los pasos de este proceso se describen en el ejercicio 48 al final del capítulo.

El cobre se emplea bastante, en especial en aleaciones como el bronce (Cu y Sn) y el latón (Cu y Zn). Por esta razón es escaso y su costo se ha incrementado mucho en los últimos años. Según una estimación del Departamento de Minas de Estados Unidos, las reservas mundiales de mena de cobre se agotarán a la mitad del siglo XXI (figura 26.10). Es por eso que ahora resulta lucrativo tratar menas que sólo contienen el 0.25% de cobre. El incremento del uso de fibra óptica en cables de comunicaciones puede ayudar a reducir la demanda de este metal. El uso de materiales superconductores en líneas de transmisión de electricidad puede finalmente permitir grandes ahorros.

Los dos tipos principales de menas de cobre son mezclas de sulfuros de cobre y hierro (como la calcopirita, $CuFeS_2$) y carbonatos básicos (como la azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$, y la malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$). Considere la $CuFeS_2$ (o $CuS \cdot FeS$). El compuesto de cobre se separa de la ganga por flotación (figuras 26.2b y 26.11) y luego se tuesta para eliminar las impurezas volátiles. Se utiliza aire suficiente para convertir el sulfuro de hierro (II), pero no el sulfuro de cobre (II), en óxido.

$$2CuFeS_2(s) + 3O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2FeO(s) + 2CuS(s) + 2SO_2(g)$$

La mena tostada se mezcla a continuación con arena (SiO_2), caliza triturada ($CaCO_3$) y parte de la mena sin tostar que contiene sulfuro de cobre (II) en un horno de reverbero a 1100 °C. El CuS se reduce a Cu_2S y se funde.

$$2CuS(s) + O_2(g) \longrightarrow Cu_2S(\ell) + SO_2(g)$$

La caliza y la sílice forman un vidrio de silicato de calcio fundido. Éste disuelve el óxido de hierro(II) y forma una escoria menos densa que el sulfuro de cobre(I) fundido, sobre el cual flota.

$$CaCO_3(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaSiO_3(\ell) + CO_2(g)$$

$$CaSiO_3(\ell) + FeO(s) + SiO_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} CaSiO_3 \cdot FeSiO_3(\ell)$$

La escoria se drena periódicamente. El sulfuro de cobre(I) fundido se vacía en un convertidor Bessemer, donde otra vez se calienta y se trata con aire. Éste oxida a los iones sulfuro a SO_2 y reduce los iones cobre(I) a cobre metálico. El proceso global es

$$Cu_2S(\ell) + O_2(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2Cu(\ell) + SO_2(g)$$

El cobre impuro se refina en una celda electrolítica como la que se muestra en la figura 26.12. Como cátodos se utilizan láminas muy delgadas de cobre muy puro, las cuales se conectan a la terminal negativa de un generador de cd. Como ánodos se emplean barras grandes de cobre impuro, las cuales se conectan a la terminal positiva del generador. Los electrodos se sumergen en una solución de sulfato de cobre(II) en ácido sulfúrico. Cuando la celda entra en operación, el cobre de los ánodos impuros se oxida y pasa a la solución como iones Cu^{2+}; los iones Cu^{2+} de la solución se reducen y se depositan como cobre metálico en los cátodos de Cu puro. Luego de oxidarse, otros metales activos de las barras impuras pasan a la solución. Estos metales impuros no se depositan en las barras catódicas de cobre puro debido a la concentración mucho mayor de iones Cu^{2+} ya en solución, que se reducen con más facilidad. No hay reacción neta global, pues sólo se trata de una transferencia simultánea de Cu del ánodo a la solución y de la solución al cátodo.

$$\text{Cu (impuro)} \longrightarrow Cu^{2+} + 2e^- \quad \text{(oxidación, ánodo)}$$
$$Cu^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu (puro)} \quad \text{(reducción, cátodo)}$$
$$\text{Cu (impuro)} \longrightarrow \text{Cu (puro)} \quad \text{(no hay reacción neta)}$$

Sin embargo, el efecto neto es que las barras pequeñas de cobre muy puro y las barras grandes de cobre impuro se convierten en barras grandes de cobre muy puro y barras pequeñas de cobre impuro.

A La malaquita, $Cu_2CO_3(OH)_2$ o $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, es verde.

B La azurita, $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ o $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, es azul.

Dos minerales que contienen cobre.

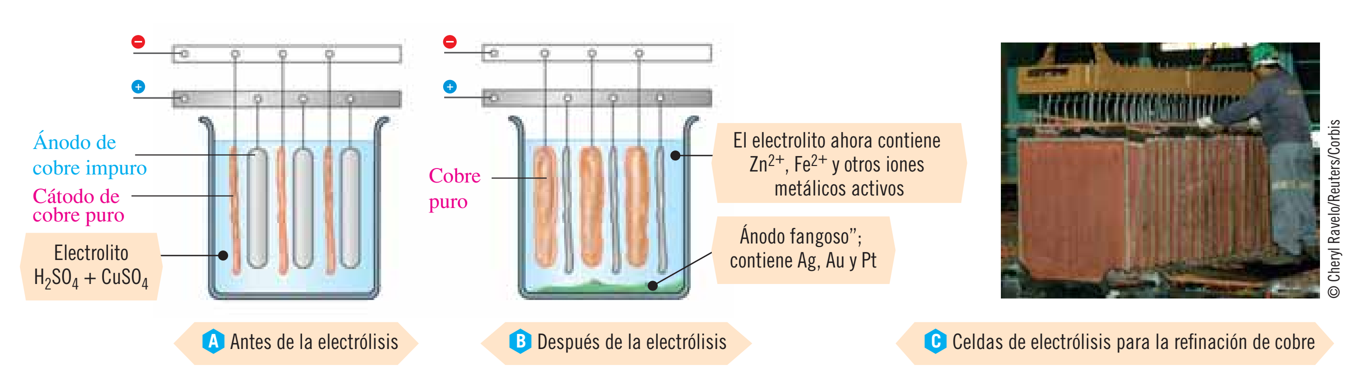
26.9 Oro

El oro es un metal inactivo (llamado a veces metal noble), de modo que se encuentra casi siempre en estado nativo no combinado. Algunas ocasiones se encuentra como telururo de oro. Debido a su alta densidad, el oro metálico puede concentrarse por *tentadura*. En esta operación, la arena y la grava que llevan oro se agitan con agua en una batea. Las partículas más ligeras se expulsan por el borde y quedan las pepitas de oro dentro de la batea. El oro se concentra por tamizado de la grava en un chorro de agua sobre una mesa en movimiento ligeramente inclinada que tiene varias barreras. Éstas impiden el paso de las partículas de oro más pesadas, pero permiten el paso de las más ligeras. En una versión moderna de este proceso de siglos de antigüedad, el oro se trata con mercurio para formar una aleación. El mercurio se separa por destilación y queda el oro puro.

El oro también se recupera del lodo anódico de la purificación electrolítica del cobre. El oro es tan escaso que también se obtiene de menas de bajo grado mediante el proceso de cianuración. Se burbujea aire a través de una suspensión agitada de la mena mezclado con una solución de NaCN. Éste causa la oxidación lenta del metal y la formación de un compuesto complejo soluble.

$$4Au(s) + 8CN^-(ac) + O_2(g) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 4[Au(CN)_2]^-(ac) + 4OH^-(ac)$$

▶ Un lodo, llamado lodo anódico, se acumula debajo de los ánodos. Éste se compone de elementos valiosos como Au, Pt, Ag, Se y Te, que son difíciles de oxidar. La separación, purificación y venta de estos elementos hace que el costo de la refinación de cobre sea menor.



A Antes de la electrólisis

B Después de la electrólisis

C Celdas de electrólisis para la refinación de cobre

Figura 26.12 Diagrama esquemático de la celda electrolítica usada para la refinación del cobre.

© Cortesía de E. I. du Pont de Nemours & Company

Extracción de una mena de oro de baja ley de una mina a cielo abierto.

Luego de la filtración, el oro puede regenerarse por reducción electrolítica o por reducción del complejo $[Au(CN)_2]^-$ con zinc.

$$Zn(s) + 2[Au(CN)_2]^-(ac) \longrightarrow 2Au(s) + Zn(CN)_4^{2-}(ac)$$

Debido a los problemas ambientales que causa la toxicidad del mercurio, el proceso de cianuración está en auge. Esto no significa que el mercurio sea más tóxico que el cianuro. El problema se debe a que el mercurio persiste en el medio ambiente por más tiempo y el envenenamiento con mercurio es acumulativo.

TÉRMINOS CLAVE

Acero Hierro aleado con otros metales como Mn, Cr, Ni, W, Mo y V, y algunas veces con C y Si.

Aleación Mezcla de un metal con otras sustancias (de ordinario, otros metales) para modificar sus propiedades.

Carga (en metalurgia) Muestra de una mena triturada con que se alimenta a un horno para fundición.

Escoria Material indeseable que se obtiene durante la fundición.

Flotación Método por el cual las partículas hidrofóbicas (repelentes al agua) de una mena se separan de las partículas hidrofílicas (afines al agua) en un proceso metalúrgico de pretratamiento.

Fundente Sustancia que se agrega para reaccionar con la carga, o un producto de su reducción, en procesos metalúrgicos; de ordinario, se agrega para abatir un punto de fusión.

Fundición Reducción química de un metal a partir de su mena por tratamiento de la mena fundida con un agente reductor.

Ganga Arena, rocas y otras impurezas que acompañan al mineral de interés en una mena.

Hierro en bruto Hierro que se obtiene de un alto horno.

Hierro fundido Hierro quebradizo que se obtiene cuando el hierro en bruto del alto horno vuelve a fundirse, se moldea y se deja enfriar. Contiene mucho carburo de hierro, Fe_3C.

Mena Depósito natural que contiene un mineral de un elemento que se extraerá.

Mena nativa Metal que se encuentra no combinado, o en estado libre, en la naturaleza.

Metalurgia Proceso global mediante el cual los metales se extraen de sus menas.

Mineral Sólido inorgánico de procedencia natural que posee una composición química definida y una estructura cristalina característica.

Proceso Hall-Héroult Proceso en el que una mezcla fundida de Al_2O_3, NaF y AlF_3 se somete a electrólisis para obtener aluminio puro.

Refinación Purificación de una sustancia.

Tostado Calentamiento de un compuesto por debajo de su punto de fusión en presencia de aire.

Zona de refinación Método de purificación de una barra de metal haciéndola pasar por un calentador de inducción; esto causa que las impurezas se desplacen a lo largo de la porción fundida.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Conceptos generales

1. Mencione las propiedades químicas y físicas que suelen asociarse con los metales.
2. Defina el término “metalurgia”. ¿Qué comprende el estudio de la metalurgia?
3. Defina los términos *a*) ganga y *b*) escoria.
4. Describa en forma breve un método por el cual la ganga puede separarse del mineral deseado durante la concentración de una mena.
5. ¿Qué tipo de metales son más aptos para presentarse en estado no combinado (nativo) en la naturaleza?
6. ¿De cuál propiedad del oro hacen uso la mayor parte de los métodos que se utilizan para recolectar y concentrar el oro?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

7. ¿En qué difiere una mena de un mineral? Mencione tres categorías generales de los procedimientos necesarios para obtener metales puros de sus menas. Describa la finalidad de cada uno.

8. Mencione seis aniones (y su fórmula) que casi siempre están combinados con metales en sus menas. Dé por lo menos un ejemplo de mena de cada tipo. ¿Qué anión es el que se encuentra con más frecuencia?

9. Mencione las cinco etapas generales que comprende la extracción de un metal a partir de su mena y la conversión de metal a una forma útil. Describa con brevedad la importancia de cada etapa.

10. Describa el método de flotación de pretratamiento de una mena. ¿Comprende este método algún cambio químico?

11. La fundición es un proceso por el cual una mena metálico se reduce. En este contexto, ¿cuál es el significado del término "reducción"?

12. ¿Qué metales se encuentran con más probabilidad en estado libre en la naturaleza? ¿Por qué? Describa la posición de estos elementos en la tabla periódica. ¿Existe algún patrón?

13. ¿Qué tipo de menas se tuestan? ¿Qué tipo de compuestos se convierten en óxidos por tostado? ¿Qué tipo de compuestos se convierten en metales libres de manera directa?

14. De los compuestos siguientes, ¿cuáles espera que puedan convertirse en metales libres por electrólisis: KCl; $Cr_2(SO_4)_3$; Fe_2O_3; Al_2O_3; Ag_2S; $MgSO_4$? ¿Por qué?

15. ¿En qué electrodo se deposita el metal libre en la electrólisis de un compuesto metálico? ¿Por qué?

16. ▲ Escriba una ecuación que describa la electrólisis de una salmuera para formar $NaOH$, Cl_2 y H_2. ¿Qué masa de cada sustancia se produce en una celda electrolítica por cada mol de electrones que pasa a través de la celda? Suponga una eficiencia del 100%.

17. Las ecuaciones siguientes representan reacciones que se usan en algunos procesos metalúrgicos importantes.

a) $Fe_3O_4(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(\ell) + CO_2(g)$

b) $MgCO_3(s) + SiO_2(s) \longrightarrow MgSiO_3(\ell) + CO_2(g)$

c) $Au(s) + CN^- + H_2O(\ell) + O(g) \longrightarrow [Au(CN)_2]^- + HO^-$

Balancee las ecuaciones. ¿Cuál(es) representa(n) la reducción a un metal libre?

18. ¿Por qué el hierro fundido y el acero se usan más que el hierro puro?

19. ¿Qué propiedad de muchos sulfuros, carbonatos y silicatos les permite separarse de la ganga mediante el proceso de flotación?

20. Repita el ejercicio 17 para

a) Al_2O_3 (solución de criolita) $\xrightarrow{\text{electrólisis}} Al(\ell) + O_2(g)$

b) $PbSO_4(s) + PbS(s) \longrightarrow Pb(\ell) + SO_2(g)$

c) $TaCl_5(g) + Mg(\ell) \longrightarrow Ta(s) + MgCl_2(\ell)$

21. Sugiera un método de obtención de manganeso a partir de una mena que contiene óxido de manganeso(III), Mn_2O_3. ¿En qué fundamenta su sugerencia?

© Charles D. Winters

Los nódulos de óxido de manganeso(IV) se recuperan del fondo marino.

22. ▲ ¿Cuál es el propósito de usar un horno básico de oxígeno luego del alto horno para obtener hierro?

23. En un alto horno se utilizan o se producen cinco especies que contienen carbono. *a*) Mencione cuáles son esas especies. *b*) Explique la función de cada etapa en la cadena de sucesos desde el calentamiento de la mena hasta la producción de acero.

24. El hidróxido de magnesio puede precipitarse del agua de mar por adición de cal apagada, $Ca(OH)_2$. *a*) ¿Por qué ocurre esta precipitación? *b*) ¿Puede usarse este proceso para eliminar sodio del agua de mar? ¿Por qué?

25. Describa la metalurgia de *a*) cobre y *b*) magnesio.

26. Describa la metalurgia de *a*) hierro y *b*) oro.

© Layne Kennedy/Corbis

Oro nativo

27. Describa con brevedad el proceso Hall-Héroult para la obtención comercial de aluminio.

28. *a*) Compare la refinación del aluminio por el proceso Hall-Héroult y por el proceso Alcoa cloro. *b*) ¿Qué proceso es menos costoso y por qué? *c*) El proceso Alcoa cloro es potencialmente más peligroso para los obreros que el proceso Hall-Héroult. ¿Por qué?

29. Debido a que el bronce es una mezcla de metales, su composición puede variar. El bronce común es 37% zinc. Sin embargo, los tipos especiales de bronce pueden contener estaño, aluminio, arsénico, plomo o diferentes porcentajes de zinc (de 5 a 50%) que les dan propiedades especiales. Además del zinc, ¿qué otro metal contienen todos los tipos de bronce?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

30. Algunas desventajas del proceso Hall-Héroult para la producción de aluminio por electrólisis son la gran cantidad de electricidad y la alta temperatura que requiere, además del costo de reemplazar los ánodos de grafito, que se oxidan durante el proceso. ¿Cuáles ventajas o desventajas tiene en apariencia el proceso Alcoa cloro en comparación con el proceso Hall-Héroult?

31. Un mena común de hierro es la magnetita, Fe_3O_4. En esta fórmula de la magnetita el número de oxidación del hierro no es entero. Escriba una fórmula en la que sólo haya números de oxidación enteros.

32. Dé el nombre de algunos minerales comunes que contienen hierro. Escriba la fórmula química del compuesto de hierro de cada uno. ¿Cuál es el número de oxidación del hierro de cada sustancia?

33. ¿Qué es el acero? ¿Qué comparación puede hacerse entre la dureza del hierro y del acero?

34. *a*) ¿Cuál es la diferencia en cuanto a composición del hierro puro y del acero? *b*) ¿Qué nombre recibe el proceso de obtención de acero?

35. Metales nobles como Cu, Ru, Rh, Pd, Ag, Os, Ir, Pt y Au se pueden encontrar en estado libre no combinado como mena nativa. ¿Qué significa "noble" cuando se habla de "metal noble"? ¿Cómo se relaciona este término con la mena nativa de estos metales? ¿Por qué es poco probable encontrar una pieza de calcio, Ca, en el lavado en batea en busca de oro, a pesar de que el Ca es mucho más abundante en la Tierra?

36. ¿En qué tipo de compuesto se convierten los carbonatos, los hidróxidos y ciertos sulfuros al experimentar calentamiento?

37. *a*) ¿Qué es una aleación? *b*) ¿Por qué se preparan aleaciones? *c*) ¿Cómo se preparan las aleaciones?

38. Describa e ilustre la refinación electrolítica del cobre.

39. Dé el nombre del producto gaseoso indeseable que se forma durante la tostado del sulfuro de cobre y de otras menas de sulfuro. ¿Por qué es indeseable?

40. La bauxita, la principal fuente de óxido de aluminio, contiene 55% de Al_20_3. ¿Cuánta bauxita se requiere para producir las 5.0×10^6 toneladas de Al que se producen anualmente por electrólisis?

41. Escriba una ecuación balanceada para representar: *a*) el tostado de sulfuro de níquel(II) para obtener níquel(II), y *b*) la reducción de óxido de níquel(II) con monóxido de carbono.

Ejercicios conceptuales

42. Uno de los problemas que representa el tostado de mena de sulfuro es la contaminación del aire que causa el gas que se produce. Describa algunas consecuencias de liberar este gas a la atmosfera.

43. El oro puede obtenerse por separación del lodo anódico que se forma en la refinación electrolítica del cobre. *a*) Considerando la naturaleza del oro y del cobre, ¿es de esperar que ésta sea una fuente de oro? Explique su respuesta. *b*) ¿Es de esperar que también se encuentre plata en este lodo? Explique su respuesta.

44. El hierro que se forma en un alto horno recibe el nombre de hierro en bruto, el cual contiene impurezas que lo hacen quebradizo. ¿Cuáles son estas impurezas y de dónde provienen?

45. Describa la refinación del hierro en bruto para formar acero.

Construyendo su conocimiento

46. La reacción

$$FeO(s) + CO(g) \longrightarrow Fe(s) + CO2(g)$$

tiene lugar en un alto horno a una temperatura de 800 °K. *a*) Calcule $\Delta H^0{}_{800}$ de esta reacción, usando $\Delta H^0{}_{f,800} = -268$ kJ/mol para el FeO, -111 kJ/mol para el CO y -394 kJ/mol para el CO_2. ¿Es éste un cambio favorable de entalpía? *b*) Calcule $\Delta G^0{}_{800}$ de esta reacción, usando $\Delta G^0{}_{f,800} = 219$ kJ/mol para el FeO, -182 kJ/mol para el CO y -396 kJ/mol para el CO_2. ¿Es éste un cambio favorable de energía libre? *c*) Utilice los valores que obtuvo de $\Delta H^0{}_{800}$y $\Delta G^0{}_{800}$ para calcular $\Delta S^0{}_{800}$.

47. Durante la operación de un alto horno, el coque reacciona con el oxígeno del aire para producir monóxido de carbono, el cual, a su vez, sirve como agente reductor de la mena de hierro. Suponiendo que la fórmula de la mena de hierro es Fe_2O_3, calcule la masa de aire que se necesita por cada tonelada de hierro que se produce. Suponga que el aire contiene el 21% de O_2 en masa y que la eficiencia del proceso es del 91.5%.

48. Durante la extracción de cobre de una mena de cobre tienen lugar las siguientes reacciones:

a) $2Cu_2S(\ell) + 3O_2(g) \longrightarrow 2Cu_2O(\ell) + 2SO_2(g)$
b) $2Cu_2O(\ell) + Cu_2S(\ell) \longrightarrow 6Cu(\ell) + SO_2(g)$

Identifique los agentes oxidantes y reductores. Muestre que cada ecuación está balanceada correctamente para demostrar que el aumento y la disminución de los números de oxidación son iguales.

49. ▲ Suponiendo una recuperación completa del metal, ¿cuál de las siguientes menas daría un mayor rendimiento de cobre en masa: *a*) una mena que contiene el 3.60% en masa de azurita, $Cu(OH)_2 \cdot 2CuCO_3$ o *b*) una mena que contiene el 4.95% en masa de calcopirita, $CuFeS_2$?

© Charles D. Winters

50. ▲ ¿Qué masa de cobre puede electrodepositarse de una solución de $CuSO_4$ con una corriente eléctrica de 2.50 A que fluye durante 7.10 h? Suponga una eficiencia del 100%.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

51. ▲ *a*) Calcule la masa, en gramos, de dióxido de azufre que se produce por tostado de una tonelada de mena calcocita que contiene el 10.3% de Cu_2S, el 0.94% de Ag_2S y ninguna otra fuente de azufre. *b*) ¿Qué masa de ácido sulfúrico puede prepararse a partir del SO_2 que se genera, suponiendo que el 83.3% del gas puede recuperarse de los gases de chimenea y que el 85% de lo que se recupera se convierte en ácido sulfúrico? *c*) ¿Cuántos gramos de cobre puro pueden obtenerse suponiendo una eficiencia de extracción y purificación del 78%? *d*) ¿Cuántos gramos de plata pueden producirse si se supone que se extrae y purifica el 85% del metal?

52. ¿Cuál de las siguientes menas de cobre tiene el más alto porcentaje de cobre: azurita $[Cu_3(CO_3)_2(OH)_2]$, burnita (Cu_5FeS_4), brocancita $[Cu_4SO_4(OH)_6]$, calcantita $(CuSO_4 \cdot 5H_20)$, calcopirita $(CuFeS_2)$, cianotriquita $[Cu_4Al_2SO_4(OH)_{12} \cdot 2H_2O]$, linarita $[PbCu(SO_4)(OH)_2]$ y malaquita $[Cu_2CO_3(OH)_2]$?

53. ▲ Calcule el porcentaje de hierro de un mena de hematita que contiene el 60.5% de Fe_2O_3 en masa. ¿Cuántos gramos de hierro puede contener una tonelada de la mena?

54. El tostado de cinabrio, HgS, es un proceso mediante el cual se obtiene mercurio libre.

$$HgS + O_2 \xrightarrow{\text{calor}} Hg + SO_2$$

Suponiendo que la eficiencia del proceso de tostado es del 100%, ¿qué masa, en toneladas, de SO_2 se libera al aire por tostado de 376 toneladas de cinabrio?

© Charles D. Winters

55. El tostado de covelita, CuS, es un proceso mediante el cual se obtiene cobre metálico.

$$CuS + O_2 \xrightarrow{\text{calor}} Cu + SO_2$$

Suponiendo que la eficiencia del proceso de tostado es del 90.5%, ¿qué masa, en toneladas, de SO_2 se libera al aire por tostado de 355 toneladas de covelita?

56. Considere la separación de hierro de la hematita, Fe_2O_3, en un alto horno cuya eficiencia global es del 98.0% a fin de que en el producto final quede una cantidad específica de carbono.

$$2C(\text{coque}) + O_2 \xrightarrow{\text{calor}} 2CO$$
$$Fe_2O_3 + 3CO \xrightarrow{\text{calor}} 2Fe + 3CO_2$$

Calcule la masa de carbón de coque, en toneladas, necesaria para la reacción de ultimación con 145 toneladas de hematita.

57. ▲ Utilice los datos del apéndice K para calcular ΔG^0_{298} de las reacciones siguientes.

a) $Al_2O_3(s) \longrightarrow 2Al(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$
b) $Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + \frac{3}{2}O_2(g)$
c) $HgS(s) \longrightarrow Hg(\ell) + S(s)$

¿Alguna de las reacciones es espontánea? ¿Coinciden los valores de ΔG^0_{298} con los pronosticados basados en las actividades relativas de los iones metálicos involucrados? ¿El incremento de temperatura favorece estas reacciones?

58. ▲ Busque el valor de la entalpía molar estándar de formación del Al_2O_3, el Fe_2O_3 y el HgS en el apéndice K. ¿Los valores concuerdan con lo que puede predecirse en cuanto a los métodos que se emplean para reducir a los iones metálicos en metalurgia extractiva?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de la de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

59. Utilice un libro de consulta o un motor de búsqueda en internet para encontrar información acerca de la metalurgia de los elementos. Responda a las siguientes preguntas: *a*) ¿Cuál de los elementos (Cr, Co o Mo) no se obtiene en cantidades apreciables durante la obtención de cobre puro? *b*) ¿Cuál de los elementos (Mn, Cr o Sb) no se obtiene a escala comercial mediante la reducción de su óxido con aluminio?

60. Utilice un motor de búsqueda en internet para encontrar información sobre el origen de la unidad de pureza del oro que se conoce con el nombre de quilate. ¿Cuándo fue la primera vez que se empleó para describir la pureza del oro? ¿Cuál es la pureza más baja con que puede venderse el oro en Estados Unidos?

61. *a*) ¿Cuántos litros de agua salada se requieren para producir 500 gr de magnesio? Suponga una densidad del agua salada de 1.025 g/cm^3, precipitación completa y la conversión de los intermediarios relevantes. *b*) ¿Cuántas conchas de ostras se necesitan?

62. Haga una búsqueda en internet para encontrar información acerca de la composición química de los meteoritos de hierro. ¿Qué otro elemento siempre está presente en las aleaciones de los meteoritos? ¿Qué elementos casi siempre presentes en el acero manufacturado están ausentes?

© Ambient Images Inc./Alamy

63. La joyería de plata esterlina con frecuencia tiene el sello "925". Encuentre información acerca del significado de esta cifra. *a*) ¿A qué hace referencia? *b*) ¿Qué se consigue cuando se compra una pieza de joyería hecha de alpaca?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Metales II: propiedades y reacciones

© Louis Psihoyos/Corbis

Los metales y las aleaciones tienen una gama de usos muy amplia. Resistencia, ligereza y resistencia a la corrosión son algunas de las propiedades que se buscan de los metales para la construcción de aviones.

CONTENIDO

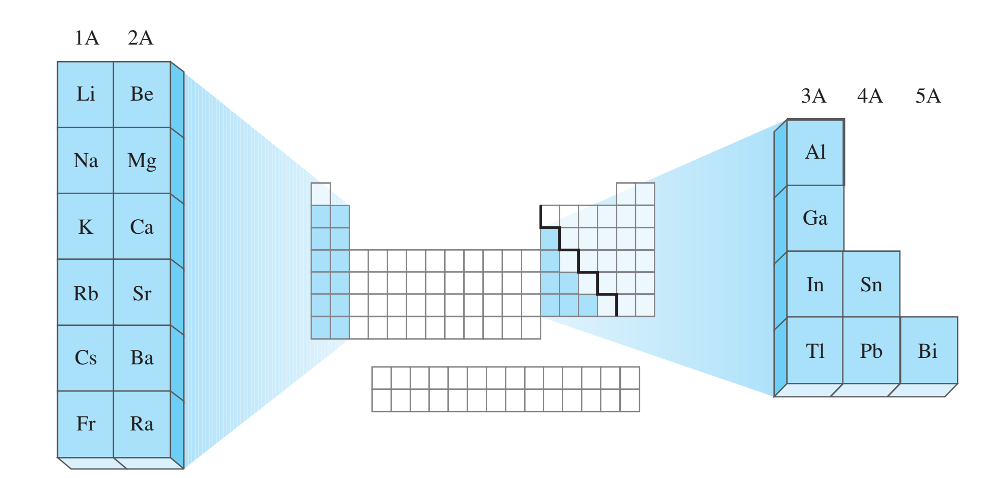
OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir las propiedades y el estado natural de los metales del grupo 1A
- Describir algunas reacciones importantes de los metales del grupo 1A
- Describir algunos usos importantes de los metales del grupo 1A y de sus compuestos
- Describir las propiedades y el estado natural de los metales del grupo 2A
- Describir algunas reacciones importantes de los metales del grupo 2A
- Describir algunos usos importantes de los metales del grupo 2A y de sus compuestos
- Identificar los metales postransicionales
- Describir algunas tendencias periódicas importantes de las propiedades de los metales del grupo 3A y de algunos de sus compuestos
- Describir las propiedades importantes del aluminio y de algunos de sus compuestos
- Identificar los metales de transición *d* y describir algunas de sus propiedades importantes y sus compuestos típicos
- Describir los estados de oxidación típicos de los metales de transición
- Describir algunos óxidos, oxianiones e hidróxidos del cromo

En este capítulo se estudiarán algunos **metales representativos** y ciertos **metales de transición *d***. Los elementos representativos son aquellos que pertenecen a los grupos A de la tabla periódica. Tienen electrones de valencia en sus orbitales atómicos *s* o *p* más externos. El carácter metálico aumenta al descender por los grupos y de derecha a izquierda en los periodos. Todos los elementos de los grupos 1A (salvo el H) y 2A son metales. Los elementos más pesados de los grupos 3A, 4A y 5A se denominan **metales postransicionales**.

▶ El hidrógeno se incluye en el grupo 1A de la tabla periódica, pero *no* es metal.



Metales alcalinos (grupo 1A)

27.1 Metales del grupo 1A: propiedades y estado en la naturaleza

▶ Véase la explicación de la electrólisis de cloruro de sodio en la sección 21.3.

Los metales alcalinos no se encuentran libres en la naturaleza debido a que se oxidan con facilidad. La manera más económica de obtenerlos es por electrólisis de sus sales fundidas. El sodio (abundancia del 2.6% en masa) y el potasio (abundancia del 2.4%) son muy comunes en la corteza terrestre. Los demás metales del grupo 1A son bastante raros; el francio se compone sólo de isótopos radiactivos de vida corta que se forman por emisión de partículas alfa del actinio (consulte la sección 22.4). El potasio y el cesio también tienen radioisótopos naturales. El potasio 40 es importante en el método de decaimiento radiactivo potasio-argón para estimar la edad de objetos antiguos (consulte la sección 22.12). Las propiedades de los metales alcalinos varían de manera regular al descender por el grupo (tabla 27.1).

Tabla 27.1 Propiedades de los metales del grupo 1A

Propiedad	Li	Na	K	Rb	Cs	Fr
Electrones más externos	$2s^1$	$3s^1$	$4s^1$	$5s^1$	$6s^1$	$7s^1$
Punto de fusión (°C)	186	97.8	63.6	38.9	28.5	27
Punto de ebullición (°C)	1347	904	774	688	678	677
Densidad (g/cm^3)	0.534	0.971	0.862	1.53	1.87	—
Radio atómico (Å)	1.52	1.86	2.27	2.48	2.65	—
Radio iónico, M^+ (Å)	0.90	1.16	1.52	1.66	1.81	—
Electronegatividad	1.0	1.0	0.9	0.9	0.8	0.8
E^0 (volts): $M^+(ac) + e^- \longrightarrow M(s)$	−3.05	−2.71	−2.93	−2.93	−22.92	—
Energía de ionización (kJ/mol)						
$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$	520	496	419	403	377	—
$M^+(g) \longrightarrow M^{2+}(g) + e^-$	7298	4562	3051	2632	2420	—
$\Delta H^0_{\text{hidratación}}$ (kJ/mol): $M^+(g) + xH_2O \longrightarrow M^+(ac)$	−544	−435	−351	−293	−264	—

Con excepción del litio, los metales libres del grupo 1A son metales blandos, plateados y muy reactivos que pueden cortarse con cuchillo; el litio es más duro. El cesio es ligeramente dorado y se funde a 28.5 °C (ligeramente por debajo de la temperatura corporal). Los puntos de fusión y ebullición relativamente bajos de los metales alcalinos se deben a sus fuerzas de enlace bastante débiles. Cada átomo puede aportar sólo un electrón para la formación de enlaces metálicos (consulte la sección 13.17). Debido a que sus electrones más externos están bastante sueltos, los metales son excelentes conductores térmicos y eléctricos, y se ionizan cuando se irradian con luz de baja energía (efecto fotoeléctrico). Este efecto se vuelve más pronunciado con el aumento del tamaño atómico. El cesio se usa en celdas fotoeléctricas.

© Charles D. Winters

Al igual que los demás metales alcalinos, el sodio es un excelente conductor de la electricidad.

La baja energía de ionización de los metales del grupo 1A indica que el único electrón de la capa más externa se puede eliminar con mucha facilidad. En todos sus compuestos, el número de oxidación de los metales alcalinos es de +1. Todos estos compuestos son virtualmente iónicos. La segunda energía de ionización extremadamente alta indica que la eliminación de un electrón de una capa ocupada es imposible por medios químicos.

Es de esperar que el potencial de reducción estándar de los iones metálicos sea cada vez más desfavorable (más negativo) a medida que la energía de ionización de los átomos metálicos se vuelve más favorable (menos endotérmica). Sin embargo, la magnitud del potencial de reducción estándar del Li, –3.05 volts, es inesperadamente grande. La primera energía de ionización es la cantidad de energía que se absorbe cuando se ioniza una mol de átomos *gaseosos*. El potencial de reducción estándar, E^0, indica la facilidad con que los iones *acuosos* se reducen al metal (consulte la sección 21.14). En consecuencia, también debe considerarse la energía de hidratación (consulte la sección 14.2). Como el ion Li^+ es muy pequeño, su densidad de carga (relación carga/tamaño) es muy grande. Por lo tanto, éste ejerce una atracción más fuerte a las moléculas polares del H_2O que los demás iones del grupo 1A. Estas moléculas de H_2O deben eliminarse durante el proceso de reducción de una manera muy endotérmica, lo cual hace que el valor de E^0 del par Li^+/Li sea muy negativo (tabla 27.1).

▶ La *polarización* de un anión se refiere a la distorsión de su nube electrónica. La capacidad de un catión para polarizar un anión aumenta con el incremento de la densidad de carga (relación carga/tamaño) del catión.

La alta densidad de carga del ion Li^+ explica su capacidad para polarizar aniones grandes, lo cual da un mayor grado de carácter covalente a los compuestos del Li que a los compuestos correspondientes de los demás metales alcalinos. Por ejemplo, el LiCl es soluble en alcohol etílico, un solvente menos polar que el agua, y el NaCl es insoluble. Las sales de los metales alcalinos con aniones pequeños son muy solubles en agua; sin embargo, las sales que forman con aniones complejos de mayor tamaño, como los silicatos y los aluminosilicatos, no son muy solubles.

27.2 Reacciones de los metales del grupo 1A

Muchas de las reacciones de los metales alcalinos se resumen en la tabla 27.2. Todas se caracterizan por la pérdida de un electrón por átomo de metal. Estos metales son agentes reductores muy fuertes. Las reacciones de los metales alcalinos con H_2 y O_2 se estudiaron en las secciones 5.8 y 5.9, sus reacciones con los halógenos en la sección 7.2 y su reacción con el agua en la sección 6.10, parte 2.

Elementos traza y vida

Hace más de 300 años, el hierro fue el primer elemento traza que demostró ser esencial en la dieta humana. El médico inglés Thomas Sedenham puso a remojar "limadura de hierro y acero" en vino del Rin frío. Utilizó la solución resultante para tratar pacientes que padecían clorosis, que ahora se sabe que es una anemia por deficiencia de hierro. En la actualidad, se cree que el ser humano necesita cerca de 20 elementos traza. El descubrimiento de las funciones biológicas de los elementos traza es un área fascinante y controvertida en la investigación de la nutrición humana.

Los elementos traza pueden clasificarse en varias categorías (tabla en la página siguiente). En 1989, el Consejo Nacional de Investigación reconoció al hierro, el yodo, el zinc, el selenio, el cobre, el cromo, el manganeso y el molibdeno como elementos indispensables en la dieta humana. El flúor también se considera valioso para la salud humana por sus beneficios para los dientes y el esqueleto. Los humanos y otros animales necesitan estos nueve elementos traza, pues son componentes esenciales de las metaloenzimas y las hormonas o porque promueven la salud de un tejido específico (como el flúor en los dientes y el esqueleto). Entre los elementos traza que requiere el organismo humano en cantidades de miligramos se encuentran el hierro, el zinc, el cobre, el manganeso y el flúor. Los elementos traza que se requiere en cantidades de microgramos (μg) incluyen el yodo, el selenio, el cromo y el molibdeno. Si bien es probable que se requieran en cantidades de μg, no se han hecho recomendaciones dietéticas para el arsénico, el níquel, el silicio y el boro, aunque hay evidencia, sobre todo en animales, de que son esenciales. Sólo existe una evidencia débil de que el cadmio, el plomo, el litio, el estaño, el vanadio y el bromo son esenciales para los humanos.

La deficiencia de hierro es una de las deficiencias alimentarias más comunes en el mundo, llegando a presentarse hasta en 60% de las mujeres, los bebés y los niños en algunos países. La anemia, que se caracteriza por una concentración baja de hemoglobina en la sangre o por un volumen bajo de glóbulos rojos empacados, es el síntoma más evidente de la deficiencia de hierro. Otros síntomas son la fatiga y los trastornos cognitivos. Hasta el 1% de la población puede padecer la enfermedad genética que se conoce con el nombre de hemocromatosis hereditaria, en la cual hay una absorción excesiva de hierro dietético e incluso daños en el hígado y el corazón. La preocupación por esta enfermedad puede llevar a que se practiquen revisiones de rutina a fin de que las personas con este trastorno puedan tratarse antes de que se desarrollen los síntomas severos y puedan evitar el consumo de alimentos y suplementos con altas cantidades de hierro. En mujeres de 23 a 50 años, la ingesta diaria recomendada de hierro es el 50% mayor que en hombres de la misma edad, a causa del hierro perdido en la menstruación.

A pesar de que hace casi 100 años se demostró que el yodo era esencial para la salud humana, su deficiencia sigue siendo una causa importante de retraso mental, morbilidad y mortalidad infantil a nivel mundial. Se cree que más de mil millones de personas están en riesgo de tener deficiencia de yodo. En 1986 se estableció el Consejo Internacional para el Control de Trastornos por Deficiencia de Yodo, con el propósito de mejorar la nutrición por yodo y aliviar el sufrimiento humano. Para mitigar la deficiencia de yodo, este consejo trabaja en conjunto con la Organización Mundial de la Salud, el Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia y la Organización de las Naciones Unidas. La tiroxina y la triyodotironina, las hormonas de la tiroides que regulan el ritmo metabólico y el consumo de oxígeno celular, requieren el yodo para su funcionamiento. El yodo también desempeña un rol muy importante en el control del crecimiento y el desarrollo, en particular durante la etapa prenatal y la primera infancia.

En la década de 1930 se descubrió que el zinc era un nutriente esencial para los animales. Se reconoció a la deficiencia de zinc como un potencial problema de salud pública en la década de 1960 en Irán, donde se descubrió el hipogonadismo (desarrollo sexual retrasado) y el enanismo endémicos en adolescentes cuyo consumo de zinc dietético era insuficiente. Se han descubierto más de 200 enzimas con zinc, el cual también es importante en la estructura y funcionamiento de las biomembranas. La pérdida de zinc de dichas membranas provoca una mayor susceptibilidad frente al daño oxidativo, fatiga estructural y alteraciones en sitios receptores y sistemas de transporte específicos. El zinc también ayuda a estabilizar la estructura del ARN, el ADN y los ribosomas. Varios factores de transcripción contienen "dedos de Zn", los cuales son necesarios para la fijación de estos factores de transcripción al ADN. En consecuencia, el zinc es absolutamente necesario para un crecimiento adecuado, la síntesis de proteínas y la división celular. Las mejores fuentes de zinc para la dieta humana son los alimentos de origen animal, como la carne, el pescado, las aves y los lácteos.

© Charles Steele

Muchos complementos alimenticios contienen elementos traza.

Elementos traza dietéticos

Se sabe que son esenciales	Funciones conocidas o presuntas
hierro	Hemoglobina, metabolismo energético
yodo	Hormonas de la tiroides
zinc	Enzimas, síntesis de proteínas, división celular
cobre	Hemoglobina, huesos, nervios, sistema vascular
selenio	Enzimas, protección contra daños oxidativos
cromo	Acción de la insulina
manganeso	Enzimas, huesos
molibdeno	Enzimas, metabolismo del azufre
flúor	Huesos, dientes
Evidencias considerables de su esencialidad	**Funciones conocidas o presuntas**
arsénico	Metabolismo de aminoácidos
boro	Metabolismo del calcio, el magnesio y las hormonas
níquel	Se desconoce. Se presume en algunas enzimas
silicio	Huesos y tejido conectivo
Evidencias débiles de su esencialidad	**Funciones conocidas o presuntas**
bromo	Aún se desconocen
cadmio	Aún se desconocen
plomo	Aún se desconocen
litio	Aún se desconocen
estaño	Aún se desconocen
vanadio	Aún se desconocen

A principios de la década de 1900 se demostró que el cobre también es esencial y necesario en la absorción y movilización del hierro, de modo que una deficiencia de cobre provoca un tipo de anemia que es difícil de distinguir de la anemia causada por deficiencia de hierro. El cobre también es necesario en el sistema cardiovascular, los huesos, el cerebro y el sistema nervioso. Los niños prematuros o desnutridos, en particular, son susceptibles a desarrollar deficiencia de cobre. Esto es en parte porque la leche es una fuente poco rica en cobre. Las principales fuentes dietéticas de cobre son los granos enteros, las legumbres y las nueces.

En la década de 1950 se sospechó por primera vez que el selenio era esencial en la dieta. Se considera que el selenio es un nutriente antioxidante porque está presente en enzimas que ayudan a proteger contra especies tóxicas del oxígeno y radicales libres. La deficiencia de selenio es un problema de salud pública muy importante en ciertos lugares de China, donde eleva el riesgo de cardiopatía, desórdenes en los huesos y articulaciones, además de cáncer de hígado. En la actualidad se está haciendo mucha investigación sobre el selenio como posible protector contra el cáncer. El contenido de selenio en los alimentos es muy variable y depende del contenido de selenio en el suelo. En general, las mejores fuentes de selenio son las carnes de tejido muscular, cereales y granos.

En la década de 1950 también se tuvo la primera evidencia de que el cromo podía ser esencial en la dieta. Se cree que el cromo promueve la acción de la insulina y, por lo tanto, influye en el metabolismo de carbohidratos, grasas y proteínas. Son escasos los reportes de deficiencia severa de cromo en humanos y se han encontrado sobre todo en personas que han recibido únicamente alimentación intravenosa por meses o años. Sólo algunos laboratorios en el mundo pueden medir con exactitud el contenido de cromo en alimentos y tejidos corporales debido a la presencia de cromo en el acero inoxidable, el cual siempre está presente en los laboratorios analíticos y contamina con facilidad las muestras biológicas.

El manganeso y el molibdeno son esenciales para las enzimas humanas y de otros animales, pero la deficiencia dietética de estos minerales es sumamente rara en humanos. El cobalto es esencial en la vitamina B_{12}, pero el organismo humano no puede producir vitamina B_{12} a partir del cobalto y, por lo tanto, requiere la vitamina ya formada de fuentes dietéticas. (Es posible obtener algo de vitamina B_{12} por síntesis bacteriana en el aparato digestivo).

Durante la década de 1970 se intensificaron los esfuerzos por descubrir si otros elementos podían ser esenciales. Aunque se cree que el arsénico, el níquel, el silicio y el boro pueden ser esenciales para los humanos, ha resultado difícil determinar si otros minerales tienen funciones biológicas específicas en humanos u otros animales.

Existen varias razones por las que es difícil establecer si un elemento traza es esencial. De algunos elementos, como el arsénico y el selenio, primero se conoció su extrema toxicidad, de suerte que ha sido difícil convencer a muchos especialistas de la salud de que un elemento tóxico podría, a niveles bajos, ser un nutriente esencial. Por otra parte, la mayoría de los elementos traza están presentes en cantidades sumamente pequeñas en las dietas y en los tejidos, y sólo unos cuantos laboratorios están equipados para evitar la contaminación de muestras y medir estos elementos con la precisión necesaria.

Dos factores han ayudado a descubrir las funciones de los elementos traza. Uno es la disponibilidad de dos técnicas analíticas muy sensibles: el análisis por activación y la espectroscopia electrotérmica de absorción atómica, los cuales permiten la detección de estos elementos en concentraciones de sólo unas cuantas partes por billón. El otro factor es el empleo de cámaras de aislamiento especiales que permiten el estudio de animales en condiciones cuidadosamente controladas, libres de contaminantes indeseables. Los alimentos de la dieta de los animales y el aire que se les suministra deben purificarse con mucho cuidado para evitar la entrada de trazas de elementos no deseados, y sus jaulas deben estar hechas de plásticos que no contengan metales.

La comprensión de las funciones biológicas de los elementos traza está cambiando la manera en que los científicos conciben la dieta y la salud; por ejemplo, se ha demostrado que los suplementos de manganeso, cobre y zinc en combinación con calcio mejoran la salud del esqueleto humano en mayor grado que el calcio solo. También se cree que el silicio y el boro son importantes para la salud ósea. Algunos científicos suponen que las deficiencias de selenio o de cobre aumentan el riesgo de cáncer y de cardiopatía. Debido a que el cromo, el cobre y el zinc influyen en el metabolismo de la glucosa, las futuras estrategias de prevención y tratamiento de la diabetes pueden incluir estos nutrientes.

Mary Ann Johnson
Colegio de Ciencias del Consumo y la Familia
Universidad de Georgia

© Charles Steele

El sodio reacciona vigorosamente con el agua.

$$2Na(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 2[Na^+(ac) + OH^-(ac)] + H_2(g)$$

Se agregó indicador fenolftaleína al agua. Conforme se forma el NaOH, la solución se vuelve rosa.

La gran reactividad de los metales alcalinos queda de manifiesto por su vigorosa reacción exotérmica con el agua. El litio reacciona con facilidad; el sodio reacciona con tal vigor que el hidrógeno gaseoso que se forma puede incendiarse; el potasio, el rubidio y el cesio hacen que el hidrógeno se encienda cuando los metales se introducen en agua. La gran cantidad de calor que se desprende aporta la energía de activación necesaria para encender el hidrógeno. Los elementos también reaccionan con el vapor de agua del aire o con la humedad de la piel.

$$2K(s) + 2H_2O(\ell) \longrightarrow 2[K^+(ac) + OH^-(ac)] + H_2(g) \qquad \Delta H^0 = -390.8 \text{ kJ/mol de rxn}$$

Los metales alcalinos se almacenan dentro de líquidos no polares anhidros como el aceite mineral.

Como suele pasar con los elementos del segundo periodo, el Li difiere en muchas formas de los demás miembros de su familia. Su densidad de carga iónica y electronegatividad son parecidas a las del magnesio, por lo que los compuestos de Li se asemejan a los del Mg en ciertos aspectos. Con esto se ilustra la **semejanza diagonal** que existe entre elementos de grupos sucesivos que se encuentran cerca de la parte superior de la tabla periódica.

1A	2A	3A	4A
Li	Be	B	C
Na	Mg	Al	Si

El litio es el único metal del grupo 1A que se combina con el N_2 para formar un nitruro, el Li_3N. El magnesio forma con facilidad nitruro de magnesio, Mg_3N_2. Del mismo modo, ambos metales se combinan con el carbono para formar carburos, en tanto que los demás metales alcalinos no reaccionan fácilmente con el carbono. Las solubilidades de los compuestos de Li se parecen más a las de los compuestos del Mg que a las de otros compuestos del grupo 1A. Los fluoruros, los fosfatos y los carbonatos tanto del litio como del magnesio son muy poco solubles, pero sus cloruros, bromuros y yoduros son muy solubles. Tanto el Li como el Mg forman óxidos normales, Li_2O y MgO, cuando arden en aire a 1 atmosfera de presión. Los demás metales alcalinos suelen formar peróxidos o superóxidos.

Los óxidos metálicos del grupo 1A son anhídridos básicos (consulte la sección 5.9). Reaccionan con el agua para dar bases fuertes.

$$Na_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2[Na^+(ac) + OH^-(ac)]$$
$$K_2O(s) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2[K^+(ac) + OH^-(ac)]$$

Tabla 27.2 Algunas reacciones de los metales del grupo 1A

Reacción	Observaciones
$4M + O_2 \longrightarrow 2M_2O$	O_2 limitado
$4Li + O_2 \longrightarrow 2Li_2O$	O_2 en exceso (óxido de litio)
$2Na + O_2 \longrightarrow Na_2O_2$	(peróxido de sodio)
$M + O_2 \longrightarrow MO_2$	M = K, Rb, Cs; O_2 en exceso (superóxidos)
$2M + H_2 \longrightarrow 2MH$	Metales fundidos
$6Li + N_2 \longrightarrow 2Li_3N$	Reacciona con lentitud a temperatura ambiente
$2M + X_2 \longrightarrow 2MX$	X = halógeno (grupo 7A)
$2M + S \longrightarrow M_2S$	También con Se, Te del grupo 6A
$12M + P_4 \longrightarrow 4M_3P$	
$2M + 2H_2O \longrightarrow 2MOH + H_2$	K, Rb y Cs reaccionan de forma explosiva
$2M + 2NH_3 \longrightarrow 2MNH_2 + H_2$	Con $NH_3(\ell)$ en presencia de catalizador; con $NH_3(g)$ a alta temperatura (las soluciones también contienen $M^+ + e^-$ solvatado)

27.3 Usos de los metales del grupo 1A y de sus compuestos

Litio, Li

El litio metálico posee la mayor capacidad calorífica de todos los elementos. Se emplea como medio de transferencia de calor en reactores nucleares experimentales. En la construcción de aviones se usan aleaciones litio-aluminio muy ligeras. En algunas pilas secas y acumuladores de poco peso se usan compuestos de litio debido a que tienen vida muy larga incluso a temperaturas extremas. El LiCl y el LiBr son muy higroscópicos (absorben la humedad con facilidad) y se emplean en procesos industriales de secado y en aire acondicionado. Los compuestos de litio se usan en el tratamiento de ciertos tipos de enfermedades mentales, principalmente las maniaco-depresivas.

▶ La naturaleza altamente corrosiva tanto del litio como del sodio es una gran desventaja para el uso de los metales puros.

Sodio, Na

El sodio es por mucho el metal alcalino que más se utiliza debido a su abundancia, y sus sales son esenciales para la vida. El metal mismo se emplea como agente reductor en la fabricación de medicamentos y colorantes, y en la metalurgia de metales como el titanio y zirconio.

$$TiCl_4(g) + 4Na(\ell) \xrightarrow{\text{calor}} 4NaCl(s) + Ti(s)$$

Las lámparas de las autopistas a menudo funcionan con arcos de sodio, los cuales producen un resplandor amarillo brillante. Algunos ejemplos de uso de los compuestos de sodio son NaOH, llamada sosa cáustica, lejía o lejía de sosa (empleada en la fabricación de rayón, limpiadores, textiles, jabón, papel y muchos polímeros); Na_2CO_3, llamada sosa o ceniza de sosa [o soda]; $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$, llamada sosa para lavandería (también se emplea como sustituto del NaOH cuando es aceptable una base más débil); $NaHCO_3$, bicarbonato de sodio o bicarbonato sódico (que se usa para hornear y otros usos domésticos); NaCl (que se usa como sal de mesa y como fuente de todos los demás compuestos de Na y Cl); $NaNO_3$, llamado salitre (un fertilizante nitrogenado); Na_2SO_4, sulfato de sodio, un subproducto de la fabricación de HCl (que se usa para fabricar papel de estraza y cajas de cartón); y NaH (que se usa en la síntesis de $NaBH_4$, el cual se emplea en la recuperación de plata y mercurio del agua de desecho).

El resplandor amarillento de algunas lámparas de las autopistas se debe a un arco de sodio; las lámparas de mercurio dan un resplandor verdeazulado.

Litio

Sodio

Potasio

El espaciamiento de los niveles de energía es diferente para los metales alcalinos distintos. Las sales de los metales alcalinos imparten una coloración característica a la flama: litio (*roja*), sodio (*amarilla*) y potasio (*violeta*).

Otros metales del grupo 1A

Al igual que las sales de Na, las de potasio son esenciales para la vida. El KNO_3, que se conoce comúnmente con el nombre de nitro o salitre, se utiliza como fertilizante por su contenido de potasio y nitrógeno. La mayor parte de los otros usos industriales principales del K pueden satisfacerse con Na, que es más abundante y menos costoso.

Son muy pocos los usos prácticos de los metales raros rubidio, cesio y francio. El cesio se emplea en algunas celdas fotoeléctricas (consulte la sección 4.12).

Metales alcalinotérreos (grupo 2A)

27.4 Metales del grupo 2A: propiedades y estado en la naturaleza

Los metales alcalinotérreos son blancos plateados, maleables, dúctiles y un poco más duros que sus vecinos del grupo 1A. Su actividad aumenta al descender por el grupo y el Ca, el Sr y el Ba se consideran bastante activos. Cada elemento tiene dos electrones en su nivel de energía ocupado más externo. Ambos electrones se pierden en la formación de compuestos iónicos, aunque no con tanta facilidad como el electrón más externo de los metales alcalinos. Compare las energías de ionización de las tablas 27.1 y 27.3. Casi todos los compuestos del grupo 2A son iónicos, aunque los de Be exhiben un carácter covalente considerable. Esto se debe a la densidad de carga en extremo alta del Be^{2+}; por lo tanto, los compuestos del berilio se asemejan a los del aluminio del grupo 3A (semejanzas diagonales). Todos los compuestos de los elementos del grupo 2A exhiben un estado de oxidación de +2. La tendencia a formar iones 2+ aumenta del Be al Ra.

▶ En la sección 8.5 vimos que el $BeCl_2$ gaseoso es lineal. Sin embargo, los átomos de Be en el $BeCl_2$ actúan como ácidos de Lewis. En estado sólido, los átomos de Cl forman enlaces covalentes coordinados con el Be, lo cual da lugar a una estructura polimérica. En estos compuestos, el Be sigue la regla del octeto.

```
Cl      Cl      Cl
  \    /  \    /  \    /
   Be      Be      Be
  /    \  /    \  /    \
Cl      Cl      Cl
```

Los metales alcalinotérreos muestran una variedad más amplia de propiedades químicas que los metales alcalinos. Los metales 2A no son tan reactivos como los 1A, pero son demasiado reactivos para encontrarse libres en la naturaleza. Los metales 2A se obtienen por electrólisis de su cloruro fundido. El calcio y el magnesio abundan en la corteza terrestre, sobre todo como carbonatos y sulfatos. El berilio, el estroncio y el bario no son tan abundantes. Todos los isótopos de radio que se conocen son radiactivos y muy raros.

27.5 Reacciones de los metales del grupo 2A

▶ El anfoterismo es la capacidad de una sustancia de reaccionar tanto con ácidos como con bases (consulte la sección 10.6).

En la tabla 27.4 se resumen algunas reacciones de los metales alcalinotérreos, las cuales, salvo por la estequiometría, son semejantes a las reacciones correspondientes de los metales alcalinos. Las reacciones con el hidrógeno y el oxígeno se estudiaron en las secciones 5.8 y 5.9.

Salvo el Be, todos los metales alcalinotérreos se oxidan en presencia de aire. Los óxidos 2A (excepto el BeO) son básicos y reaccionan con el agua para dar hidróxidos. El hidróxido de

Tabla 27.3 Propiedades de los metales del grupo 2A

Propiedad	Be	Mg	Ca	Sr	Ba	Ra
Electrones más externos	$2s^2$	$3s^2$	$4s^2$	$5s^2$	$6s^2$	$7s^2$
Punto de fusión (°C)	1283	649	839	770	725	700
Punto de ebullición (°C)	2484	1105	1484	1384	1870	1737
Densidad (g /cm3)	1.85	1.74	1.55	2.60	3.51	5
Radio atómico (Å)	1.12	1.60	1.97	2.15	2.22	2.20
Radio iónico, M21 (Å)	0.59	0.85	1.14	1.32	1.49	—
Electronegatividad	1.5	1.2	1.0	1.0	1.0	1.0
E^0 (volts): $M^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2M(s)$	−1.85	−2.37	−2.87	−2.89	−2.90	−2.92
Energías de ionización (kJ/mol)						
$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$	899	738	599	550	503	509
$M^+(g) \longrightarrow M^{2+}(g) + e^-$	1757	1451	1145	1064	965	(979)
$\Delta H^0_{hidratación}$(kJ/mol): $M^{2+}(g) \longrightarrow M^{2+}(ac)$	—	−1925	−1650	−1485	−1276	—

Tabla 27.4 Algunas reacciones de los metales del grupo 2A

Reacción	Observaciones
$2M + O_2 \longrightarrow 2MO$	Muy exotérmica (salvo el Be)
$Ba + O_2 \longrightarrow BaO_2$	Casi exclusivamente
$M + H_2 \longrightarrow MH_2$	M = Ca, Sr, Ba a temperatura elevada
$3M + N_2 \longrightarrow M_3N_2$	A temperatura elevada
$6M + P_4 \longrightarrow 2M_3P_2$	A temperatura elevada
$M + X_2 \longrightarrow MX_2$	X = halógeno (grupo 7A)
$M + S \longrightarrow MS$	También con Se y Te del grupo 6A
$M + 2H_2O \longrightarrow M(OH)_2 + H_2$	M = Ca, Sr, Ba a 25 °C; el Mg da MgO a temperatura elevada
$M + 2NH_3 \longrightarrow M(NH_2)_2 + H_2$	M = Ca, Sr, Ba en $NH_3(\ell)$ en presencia de catalizador; $NH_3(g)$ con calor

berilio, $Be(OH)_2$, es completamente soluble en agua y es anfótero. El hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$, es muy poco soluble en agua. Los hidróxidos de Ca, Sr y Ba son bases fuertes.

El berilio encabeza el grupo 2A. Su óxido es anfótero, en tanto que los óxidos de los miembros más pesados son anhídridos básicos (consulte la sección 5.9). El carácter metálico aumenta al descender por el grupo y de derecha a izquierda al recorrer un periodo, lo cual provoca un incremento de la basicidad y una disminución de la acidez de los óxidos en esas mismas direcciones, como se muestra en la tabla siguiente.

Grupo 1A	Grupo 2A	Grupo 3A
Li_2O (básico)	BeO (anfótero)	B_2O_3 (anfótero)
Na_2O (básico)	MgO (básico)	Al_2O_3 (anfótero)
K_2O (básico)	CaO (básico)	Ga_2O_3 (anfótero)
		In_2O_3 (básico)

El berilio no reacciona con el agua pura ni siquiera calentado al rojo. Reacciona con soluciones de bases fuertes para formar el ion complejo $[Be(OH)_4]^{2-}$ y H_2. El magnesio reacciona con vapor de agua para dar MgO y H_2. El Ca, el Sr y el Ba reaccionan con el agua a 25 °C para formar hidróxidos y H_2 (tabla 27.4). En general, los compuestos del grupo 2A son menos solubles en agua que los compuestos 1A correspondientes; sin embargo, muchos son muy solubles.

27.6 Usos de los metales del grupo 2A y de sus compuestos

Berilio, Be

Por su rareza, el berilio sólo tiene unos cuantos usos prácticos. Se le encuentra principalmente como berilo, $Be_3Al_2Si_6O_{18}$, una gema que, con las impurezas apropiadas, puede ser aguamarina (azul) o esmeralda (verde). Debido a que es transparente a los rayos X, las "ventanas" de los tubos de rayos X están hechas de berilio. Los compuestos del berilio son muy tóxicos.

© Charles Steele

Tubo de rayos X de laboratorio (*izquierda*) y vista de cerca de una de sus ventanas (*derecha*). Las ventanas están hechas de berilio metálico.

© Charles D. Winters

El magnesio arde en aire.

© Photodisc Green/Getty

Las conchas marinas y los huesos de los animales contienen carbonato de calcio y fosfato de calcio.

Magnesio, Mg

El magnesio metálico arde en el aire produciendo una luz tan blanca y brillante que se emplea en las luces de bengala y en fuegos artificiales. Es muy ligero y en la actualidad se usa en muchas aleaciones para materiales de construcción. Al igual que el aluminio, forma una capa impermeable de óxido que lo protege contra una mayor oxidación. Dado que el suministro de magnesio de los océanos es inagotable, es probable que se le encuentren muchos más usos estructurales a medida que disminuyan las menas de hierro.

Calcio, Ca

El calcio y sus compuestos son de uso muy común. Su forma elemental se emplea como agente reductor en la metalurgia de uranio, torio y otros metales. También se utiliza como depurador para eliminar impurezas disueltas como oxígeno, azufre y carbono en metales fundidos y para eliminar gases residuales en tubos de vacío. Es componente de muchas aleaciones.

El calentamiento de la caliza, $CaCO_3$, produce *cal viva*, CaO, que luego puede tratarse con agua para formar *cal apagada*, $Ca(OH)_2$, una base de bajo costo que tiene muchos usos industriales. Cuando la cal apagada se mezcla con arena y se expone al CO_2 del aire, se endurece para formar mortero. Cuando se calienta el yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, se produce yeso mate, $2CaSO_4{\cdot}H_2O$.

$$2[CaSO_4 \cdot 2H_2O(s)] \xrightarrow{\text{calor}} 2CaSO_4 \cdot H_2O(s) + 3H_2O(g)$$

Estroncio, Sr

Las sales de estroncio se usan en fuegos artificiales y bengalas, las cuales muestran el resplandor rojo característico del estroncio a la flama. El cloruro de estroncio se usa en algunas pastas dentífricas para personas con dientes sensibles. Por sí mismo, el metal no tiene usos prácticos.

Bario, Ba

El bario es un componente de las aleaciones empleadas en bujías debido a la facilidad con que emite electrones cuando se calienta. Se emplea como agente desgasificador en tubos de vacío. Antes de tomar placas de rayos X del tracto intestinal, éste se cubre con una capa de sulfato de bario, $BaSO_4$, finamente dividido debido a que absorbe muy bien los rayos X. Todas las sales solubles de bario son muy tóxicas, pero el $BaSO_4$ es tan insoluble que no es venenoso.

Metales postransicionales

Los metales que se encuentran debajo de la división escalonada de la tabla periódica en los grupos 3A a 5A son los **metales postransicionales**, los cuales incluyen al aluminio, el galio, el indio y el talio del grupo 3A, al estaño y el plomo del grupo 4A, y al bismuto del grupo 5A. El aluminio es el único metal postransicional considerado altamente reactivo. Enfocaremos nuestra discusión en los metales del grupo 3A.

▶ No hay metales verdaderos en los grupos 6A, 7A o 8A.

27.7 Grupo 3A: tendencias periódicas

Las propiedades de los elementos del grupo 3A (tabla 27.5) varían con menos regularidad que las de los metales 1A y 2A al descender por los grupos. Todos los elementos del grupo 3A son sólidos. El boro, que encabeza el grupo, es un no metal y su punto de fusión, 2300 °C, es muy alto porque cristaliza como sólido covalente. Los demás elementos, del aluminio al talio, forman cristales metálicos y su punto de fusión es mucho más bajo.

Aluminio, Al

El aluminio es el más reactivo de todos los metales postransicionales. Es el metal más abundante en la corteza terrestre (7.5%) y ocupa el tercer lugar en abundancia. El aluminio es económico en comparación con los demás metales. Es blando y se puede extrudir fácilmente en alambres o laminarse, moldearse y fundirse en diversas formas.

Por su densidad relativamente baja, el aluminio suele utilizarse como metal estructural ligero. Suele alearse con Mg y algo de Cu y Si para incrementar su resistencia mecánica. Muchas construcciones se revisten con aluminio, el cual resiste a la corrosión al formar una capa de óxido estable.

El aluminio puro conduce alrededor de dos tercios de la corriente eléctrica que conduce el cobre por unidad de volumen, pero es tres veces menos denso (Al, 2.70 g/cm^3; Cu, 8.92 g/cm^3). Como resultado, una masa de aluminio conduce el doble de corriente que la misma masa de cobre. En la actualidad, el aluminio se emplea en líneas de transmisión de electricidad y se ha utilizado

© Cortesía de M. C. Gill Corp.

Este material de aluminio en forma de panal se fabrica uniendo láminas delgadas de aluminio en forma de celdas hexagonales. Se utiliza para hacer paneles sándwich de construcción que tienen una relación resistencia/peso muy alta.

Tabla 27.5 Propiedades de los elementos del grupo 3A

Propiedad	B	Al	Ga	In	Tl
Electrones más externos	$2s^22p^1$	$3s^23p^1$	$4s^24p^1$	$5s^25p^1$	$6s^26p^1$
Estado físico (25 °C, 1 atm)	sólido	sólido	sólido	sólido	sólido
Punto de fusión (°C)	2300	660	29.8	156.6	303.5
Punto de ebullición (°C)	2550	2367	2403	2080	1457
Densidad (g/cm^3)	2.34	2.70	5.91	7.31	11.85
Radio atómico (Å)	0.85	1.43	1.35	1.67	1.70
Radio iónico, M^{3+} (Å)	(0.20)*	0.68	0.76	0.94	1.03
Electronegatividad	2.0	1.5	1.7	1.6	1.6
E^0 (volts): $M^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow M(s)$	(−0.90)*	−1.66	−0.53	−0.34	0.916
Estados de oxidación	−3 a +3	+3	+1, +3	+1, +3	+1, +3
Energía de ionización (kJ/mol)					
$M(g) \longrightarrow M^+(g) + e^-$	801	578	579	558	589
$M^+(g) \longrightarrow M^{2+}(g) + e^-$	2427	1817	1971	1813	1961
$M^{2+}(g) \longrightarrow M^{3+}(g) + e^-$	3660	2745	2952	2692	2867
$\Delta H^0_{hidratación}$(kJ/mol): $M^{3+}(g) + xH_2O \longrightarrow M^{3+}(ac)$	—	−4750	−4703	−4159	−4117

*Para el estado de oxidación covalente de +3.

en cableados domésticos. Sin embargo, este último uso ha tenido que ver con riesgos de incendios debido al calor que puede generarse cuando hay un gran flujo de corriente en el empalme del cable de aluminio con instalaciones hechas de otros metales. Por esta razón, el cableado de aluminio ya no cumple con las normas de construcción en muchos lugares.

El aluminio es un agente reductor fuerte.

$$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s) \qquad E^0 = -1.66\text{ V}$$

Por lo tanto, el aluminio es muy reactivo, pero al contacto con el aire el Al forma una película transparente muy delgada y dura de Al_2O_3. Esto lo protege de la oxidación ulterior. Sin embargo, por lo general la cubierta de óxido no lo protege de la mayoría de los ácidos. El $H^+(ac)$ es capaz de penetrar las microgrietas en la capa de óxido y reaccionar con el aluminio metálico que se encuentra debajo. No obstante, los ácidos oxidantes como el ácido nítrico, HNO_3, oxidan el aluminio metálico a Al_2O_3, que protege al metal debajo.

La entalpía de formación muy negativa del óxido de aluminio hace que el Al sea un agente reductor muy fuerte para otros óxidos metálicos. La *reacción termita* es un ejemplo espectacular. En esta reacción se genera calor suficiente para producir hierro fundido para soldar grandes piezas de acero como ejes y vías férreas (figura 27.1).

$$2Al(s) + Fe_2O_3(s) \longrightarrow 2Fe(s) + Al_2O_3(s) \qquad \Delta H^0 = -852\text{ kJ/mol}$$

© Gemological Institute of America

La presencia de diferentes iones de metales de transición en pequeñas cantidades imparte diferentes colores al zafiro, el cual se compone en su mayor parte de óxido de aluminio, Al_2O_3.

En la naturaleza, el Al_2O_3 anhidro se encuentra como el mineral *corindón*, que posee una extrema dureza, un punto de fusión muy alto y tiene una estructura reticular. Es incoloro cuando se encuentra en estado puro, pero adquiere color cuando los iones metálicos de transición sustituyen a algunos iones Al^{3+} en el cristal. El *zafiro* suele ser azul cuando contiene algo de hierro y titanio; el *rubí* es rojo debido a la presencia de cantidades pequeñas de cromo.

Otros metales del grupo 3A

El galio es extraordinario en cuanto a que se funde con el calor de la mano. Posee el intervalo de temperatura como líquido más grande de todos los elementos (29.8 °C a 2403 °C). Se utiliza en transistores y termómetros para altas temperaturas. El galio 67 fue uno de los primeros isótopos creados artificialmente que se usó en la medicina, y se concentra en áreas inflamadas y en ciertos melanomas.

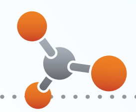
© Charles D. Winters

A La reacción se inició al encender la espoleta de magnesio.

B Se generó tanto calor en la reacción que el hierro se fundía al mismo tiempo que se producía.

C El hierro fundido se salió del crisol de arcilla y atravesó una lámina de hierro que se había colocado bajo el crisol.

Figura 27.1 La reacción termita. En un crisol de arcilla se colocó una mezcla de Fe_2O_3 y aluminio pulverizado con una cinta de magnesio como espoleta.



QUÍMICA APLICADA

El metal más valioso del mundo

© Charles D. Winters

¡Imagine pagar $160 millones de dólares por un kilogramo de aluminio! Aunque en la actualidad el precio de un kilogramo de aluminio es menor a $2 dólares, en 1827 se consideró el metal más valioso. La realeza estimaba a tal grado el aluminio que, a principios y mediados del siglo XIX, sólo ellos comían con cucharas y tenedores de aluminio, en tanto que sus huéspedes de clase inferior comían con utensilios más baratos de oro y plata. El aluminio es el metal más abundante en la corteza terrestre (7.5%). ¿Por qué era tan costoso al principio?

El aluminio se preparó por primera vez mediante la siguiente reacción de desplazamiento.

$$AlCl_3 + 3K \longrightarrow Al + 3KCl$$

El potasio también era costoso porque se obtenía haciendo pasar una corriente eléctrica (de una celda voltaica) a través de KCl fundido. Aunado al gran costo de la energía que se requería para fundir grandes cantidades de KCl, el cobre y el zinc (que se usaban en las celdas voltaicas) también eran metales de costo elevado a principios del siglo XIX. Por tales razones, la muy pequeña cantidad de aluminio que se producía mediante esta reacción de desplazamiento resultaba muy costosa.

No era práctico obtener aluminio haciendo pasar corriente eléctrica a través de Al_2O_3 fundido a causa de su alto punto de fusión, 2000 °C. Es difícil alcanzar y conservar esta temperatura. Los componentes de la mayoría de las celdas voltaicas se funden por debajo de esta temperatura. El zinc funde a 420 °C y el cobre a 1083 °C.

El costo del aluminio comenzó a bajar como resultado de dos enormes avances a fines del siglo XIX. Uno fue la invención del generador eléctrico, capaz de generar electricidad con agua o vapor de agua. La energía eléctrica que se generaba con vapor de agua era mucho más barata que la que se generaba con celdas voltaicas. A pesar de esta reducción de costo, el precio del aluminio seguía excediendo los $100 000 dólares por kilogramo. El segundo avance ocurrió en 1886, cuando los químicos descubrieron que podían bajar el punto de fusión del óxido de aluminio mezclándolo con sales complejas como el $Na_3[AlF_6]$. A partir de 1886, el costo del aluminio ha disminuido en forma notable debido a los menores costos de la electricidad, mejores técnicas de producción y al reciclado de productos de aluminio de desecho.

Aunque la realeza ya no utiliza cubiertos de aluminio, el metal resulta de valor inestimable en la conservación de energía. En nuestros hogares encontramos muchos artículos ahorradores de energía como contrapuertas y contraventanas, aislamiento reforzado con papel aluminio y revestimientos de aluminio. Debido a que el peso de los vehículos afecta de manera importante el rendimiento del combustible, al sustituir metales más pesados por aluminio en automóviles, camiones, trenes y aeronaves se favorece la conservación de nuestras reservas de petróleo. Aunque el precio del aluminio se ha reducido en forma considerable, el metal sigue siendo valioso porque permite ahorrar energía y mejorar el nivel de vida al mismo tiempo.

Ronald DeLorenzo

El indio es un metal blando y azuloso que se emplea en ciertas aleaciones con plata y plomo para producir buenos conductores del calor. La mayor parte del indio se utiliza en electrónica. El talio es un metal blando y pesado que se asemeja al plomo. Es muy tóxico y como metal libre no tiene usos prácticos importantes.

© Charles D. Winters

El galio metálico se funde por debajo de la temperatura del cuerpo humano.

Tendencias periódicas

El radio atómico no aumenta en forma regular conforme se desciende por el Grupo 3A (figura 5.1). El radio atómico del Ga, 1.35 Å, es *menor* que el del Al, 1.43 Å, el cual se encuentra inmediatamente arriba del Ga. Los elementos de transición están ubicados entre el calcio (2A) y el galio (3A), el estroncio (2A) y el indio (3A), y el bario (2A) y el talio (3A). El incremento de la carga nuclear que implica la ocupación de la subcapa $(n-1)d$ da lugar a la contracción en el tamaño de los átomos. Esta contracción resulta de la mayor atracción que los núcleos más cargados ejercen sobre los electrones más externos. Esto hace que los radios de Ga, In y Tl sean menores que lo que podría predecirse a partir de los radios de B y Al. El radio atómico influye de manera importante en otras propiedades. Por ejemplo, el Ga, el In y el Tl son mucho más densos que los elementos que los anteceden arriba a causa de su radio atómico inusualmente pequeño.

▶ Compare el radio y la densidad de estos elementos con los de los metales de los grupos 1A y 2A en las mismas filas.

La configuración electrónica exterior de los elementos del grupo 3A es ns^2np^1. El aluminio sólo exhibe el estado de oxidación +3 en sus compuestos. Los metales más pesados (Ga, In, Tl) pueden perder o compartir ya sea el único electrón de valencia *p* o el electrón *p* y los dos

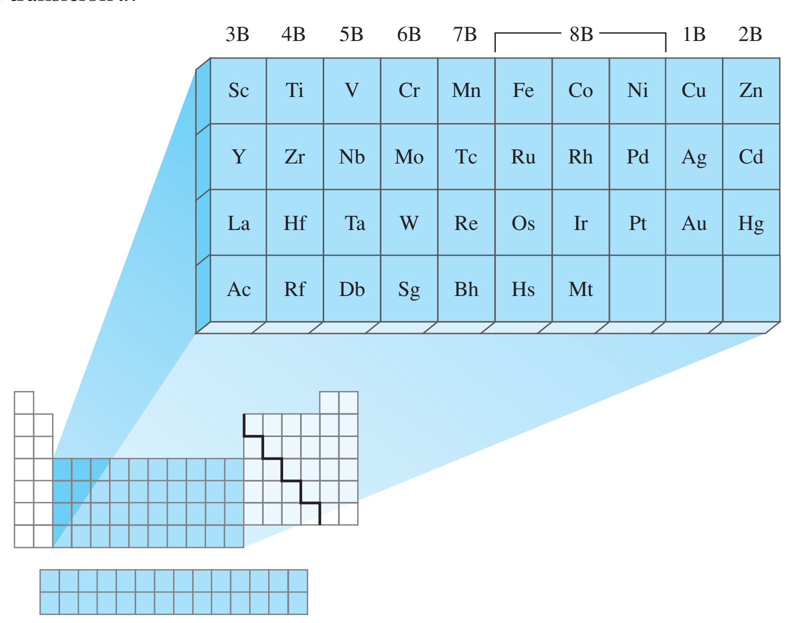
▶ Un hecho que en general se cumple es que, en cada par de compuestos, el carácter covalente es mayor para el estado de oxidación más alto (más polarizante) del metal.

electrones *s* para exhibir el estado de oxidación +1 o +3, respectivamente. En general, los metales postransicionales pueden exhibir estados de oxidación de $(g - 2)+$ y $g+$, donde g = número del grupo periódico. Por ejemplo, existen tanto el TlCl como el $TlCl_3$, así como el $SnCl_2$ y el $SnCl_4$. La estabilidad del estado de oxidación menor aumenta al descender por el grupo. Este fenómeno se conoce como el **efecto del par *s* inerte** debido a que los dos electrones *s* se quedan sin ionizar, es decir, sin compartir, en el estado de oxidación $(g - 2)+$. Como ejemplo, existe el $AlCl_3$ pero no el AlCl; el $TlCl_3$ es menos estable que el TlCl.

Metales de transición *d*

▶ Los óxidos de la mayoría de los no metales son ácidos, y los óxidos de la mayoría de los metales son básicos (excepto los que tienen estados de oxidación altos).

El término "elementos de transición" denota elementos que se encuentran en la parte central de la tabla periódica, los que establecen una transición entre los "formadores de bases" del lado izquierdo y los "formadores de ácidos" del lado derecho. El término se aplica a los elementos de transición *d* y *f* (los orbitales atómicos *d* y *f* se están ocupando al recorrer esta parte de la tabla periódica). Todos son metales. Por lo general, el término "metales de transición" se refiere a los metales de transición *d*.



Los metales de transición *d* se ubican entre los grupos 2A y 3A de la tabla periódica. En sentido estricto, un metal de transición *d* debe tener parcialmente ocupada la serie de orbitales *d*. El zinc, el cadmio y el mercurio (grupo 2B) y sus cationes tienen ocupados en su totalidad los orbitales *d*, pero suelen estudiarse con los metales de transición *d* porque sus propiedades son semejantes. Todos los demás elementos de esta porción de la tabla periódica tienen parcialmente ocupados los orbitales *d*, salvo los elementos 1B y el paladio, que los tienen ocupados en su totalidad. Algunos cationes de estos últimos elementos tienen orbitales *d* parcialmente ocupados.

© Charles D. Winters

Muchos iones de los metales de transición son de color intenso. Estos matraces contienen (*de izquierda a derecha*) soluciones acuosas de $Fe(NO_3)_3$, $Co(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$ y $Zn(NO_3)_2$. Los iones incoloros de Zn^{2+} difieren de los demás por tener orbitales 3*d* completamente ocupados.

Tabla 27.6 Propiedades de los metales de la primera serie de transición

Propiedad	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Punto de fusión (°C)	1541	1660	1890	1850	1244	1535	1495	1453	1083	420
Punto de ebullición (°C)	2831	3287	3380	2672	1962	2750	2870	2732	2567	907
Densidad (g/cm^3)	2.99	4.54	6.11	7.18	7.21	7.87	8.9	8.91	8.96	7.13
Radio atómico (Å)	1.62	1.47	1.34	1.25	1.29	1.26	1.25	1.24	1.28	1.34
Radio iónico, M^{2+} (Å)	2	0.94	0.88	0.89	0.80	0.74	0.72	0.69	0.70	0.74
Electronegatividad	1.3	1.4	1.5	1.6	1.6	1.7	1.8	1.8	1.8	1.6
E^0 (V) de $M^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow M(s)$	−2.08*	−1.63	−1.2	−0.91	−1.18	−0.44	−0.28	−0.25	+0.34	−0.76
EI (kJ/mol) primera	631	658	650	652	717	759	758	757	745	906
EI (kJ/mol) segunda	1235	1310	1414	1592	1509	1561	1646	1753	1958	1733

*Para el $Sc^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Sc(s)$.

27.8 Propiedades generales

Las propiedades generales de los elementos de transición son:

1. Todos son metales.
2. La mayoría son más duros y más quebradizos, y tienen mayores puntos de fusión, puntos de ebullición y calores de vaporización que los metales no transicionales.
3. Sus iones y compuestos suelen tener color.
4. Forman muchos iones complejos (capítulo 25).
5. Con pocas excepciones, exhiben varios estados de oxidación.
6. Muchos son paramagnéticos, al igual que muchos de sus compuestos.
7. Muchos de los metales y sus compuestos son catalizadores eficaces.

En la tabla 27.6 se ofrecen algunas propiedades de los metales de transición 3*d*.

27.9 Estados de oxidación

La mayoría de los metales de transición exhiben más de un estado de oxidación diferente de cero. En los metales de transición tempranos, el estado de oxidación *máximo* está dado por el número de grupo del metal; sin embargo, éste no siempre es el estado de oxidación más estable (tabla 27.7).

Los electrones *s* externos están más afuera que los electrones *d* y *siempre* son los primeros que se pierden en la ionización. En la primera serie de transición, el escandio y el zinc sólo tienen un estado de oxidación diferente de cero. El escandio pierde sus dos electrones 4*s* y su único electrón 3*d* para formar Sc^{3+}. El zinc pierde sus dos electrones 4*s* para formar Zn^{2+}.

	3*d*	4*s*		
Sc [Ar]	↑ _ _ _ _	⇅	$\xrightarrow{-3e^-}$	Sc^{3+} [Ar]
Zn [Ar]	⇅ ⇅ ⇅ ⇅ ⇅	⇅	$\xrightarrow{-2e^-}$	Zn^{2+} [Ar] $3d^{10}$

El titanio y el níquel también tienen un único estado de oxidación común diferente de cero. Todos los demás metales de transición 3*d* exhiben al menos dos estados de oxidación en sus compuestos. Por ejemplo, el cobalto puede formar iones Co^{2+} y Co^{3+}.

	3*d*	4*s*			3*d*	4*s*
Co [Ar]	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	⇅	$\xrightarrow{-2e^-}$	Co^{2+} [Ar]	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	_
Co [Ar]	⇅ ⇅ ↑ ↑ ↑	⇅	$\xrightarrow{-3e^-}$	Co^{3+} [Ar]	⇅ ↑ ↑ ↑ ↑	_

▶ Los metales de transición tempranos abarcan los grupos 3B a 5B, en tanto que los metales de transición tardíos suelen definirse como los grupos 8B, 1B y 2B. Los grupos intermedios 6B y 7B suelen comportarse ya sea como metales de transición tempranos o tardíos en su química.

▶ En la "construcción" de las configuraciones electrónicas mediante el principio de Aufbau, los orbitales *s* externos se ocupan antes que los orbitales *d* internos (sección 4.18).

Tabla 27.7 Estados de oxidación de los metales de transición *d* diferentes de cero

3B Sc	4B Ti	5B V	6B Cr	7B Mn	8B Fe	Co	Ni	1B Cu	2B Zn
				+1				+1 r	
			+2	+2	+2 r	+2	+2	+2	+2
+3	+3 r	+3 r	+3	+3	+3	+3 o			
	+4	+4		+4 o					
		+5 o							
			+6 o						
				+7 o					

*Abreviaturas: o = agente oxidante; r = agente reductor.

© James W. Morgenthaler

El cloruro de pentaaminoclorocobalto(III), $[Co(NH_3)_5(Cl)]Cl_2$, es un compuesto en el que el cobalto tiene el estado de oxidación +3 (*izquierda*). En el cloruro de hexaacuocobalto(II), $[Co(OH_2)_6]Cl_2$, el estado de oxidación del cobalto es de +2 (*derecha*).

Los estados de oxidación más comunes de los metales de transición 3*d* son +2 y +3. Los elementos que ocupan la parte central de cada serie exhiben más estados de oxidación que los que se encuentran a la derecha o izquierda. Conforme se desciende por un grupo, los estados de oxidación elevados se vuelven más estables y más comunes (en oposición a la tendencia de los elementos representativos). Esto se debe a que los electrones *d* reciben menos atracción del núcleo a medida que se desciende por el grupo y, por lo tanto, se pierden con más facilidad o hay una mayor disponibilidad para compartirlos. Por ejemplo, el cobalto de ordinario exhibe los estados de oxidación +2 y +3. El Rh y el Ir (justo abajo del Co) exhiben los estados de oxidación comunes +1 y +3. El estado +3 es un poco más estable para el Ir que para el más electronegativo Rh.

Los óxidos e hidróxidos de los estados de oxidación más bajos de un metal de transición dado son básicos. Los que poseen estados de oxidación intermedios tienden a ser anfóteros y los que tienen estados de oxidación elevados tienden a ser ácidos. Esto se ilustra en la siguiente sección con los óxidos e hidróxidos del Cr.

27.10 Óxidos, oxianiones e hidróxidos del cromo

Metal típico de la porción media de una serie de transición, el cromo exhibe varios estados de oxidación. Los más comunes son +2, +3 y +6 (tabla 27.8).

Oxidación-reducción

El estado de oxidación más estable del Cr es +3. Las soluciones de sales de cromo(II) azules se oxidan fácilmente con el aire a cromo(III).

$$Cr^{3+} + e^- \longrightarrow Cr^{2+} \qquad E^0 = -0.41\ V$$

© Charles Steele

Soluciones acuosas de algunos compuestos que contienen cromo. (*De izquierda a derecha*) El cloruro de cromo(II) ($CrCl_2$) es azul. El cloruro de cromo(III) ($CrCl_3$) es verde. El cromato de potasio (K_2CrO_4) es amarillo. El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) es naranja.

Las especies de cromo(VI) son agentes oxidantes. Las soluciones básicas que contienen iones cromato, CrO_4^{2-}, son oxidantes débiles. Su acidificación produce el ion dicromato, $Cr_2O_7^{2-}$, y óxido de cromo(VI), ambos agentes oxidantes fuertes.

$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O \qquad E^0 = +1.33\ V$$

Equilibrio cromato-dicromato

El óxido de cromo(VI) rojo, CrO_3, es el anhídrido ácido de dos ácidos: el ácido crómico, H_2CrO_4, y el ácido dicrómico, $H_2Cr_2O_7$. Ninguno de estos ácidos se ha aislado en forma pura, aunque las sales cromato y dicromato son comunes. El CrO_3 reacciona con H_2O para dar soluciones ácidas muy fuertes que contienen iones hidrógeno y (de manera predominante) iones dicromato.

$$2CrO_3 + H_2O \longrightarrow [2H^+ + Cr_2O_7^{2-}] \qquad \text{ácido dicrómico (rojo-naranja)}$$

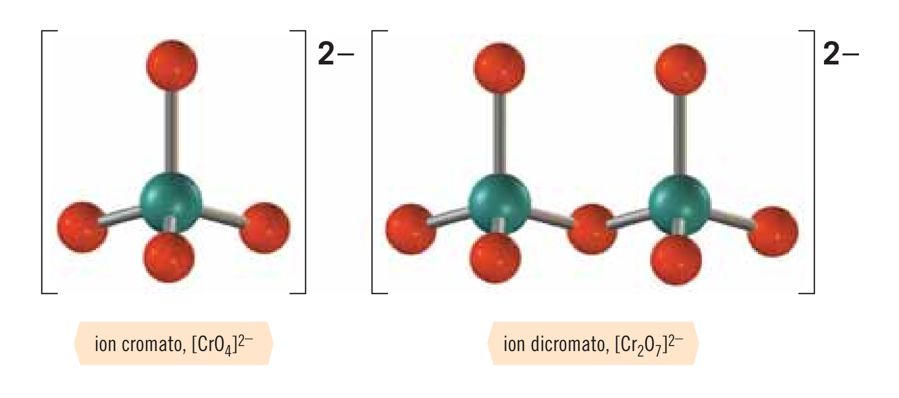
Tabla 27.8 Algunos compuestos del cromo

Estado de oxn	Óxido	Hidróxido	Nombre	Ácido/básico	Sal relacionada	Nombre
+2	CrO negro	$Cr(OH)_2$	hidróxido de cromo(II)	básico	$CrCl_2$ anhidro incoloro acuoso azul claro	cloruro de cromo(II)
+3	Cr_2O_3 verde	$Cr(OH)_3$	hidróxido de cromo(III)	anfótero	$CrCl_3$ anhidro violeta acuoso verde $KCrO_2$ verde	cloruro de cromo(III) cromito de potasio
+6	CrO_3 rojo oscuro	H2CrO$_4$ o $[CrO_2(OH)_2]$ $H_2Cr_2O_7$ o $[Cr_2O_5(OH)_2]$	ácido crómico ácido dicrómico	débilmente ácido ácido	K_2CrO_4 amarillo $K_2Cr_2O_7$ naranja	cromato de potasio dicromato de potasio

De estas soluciones naranja pueden cristalizarse sales de dicromato naranja por adición de una cantidad estequiométrica de base. Si se agrega un exceso de base se producen soluciones amarillas de las cuales sólo pueden obtenerse sales cromato amarillas. Los dos aniones existen en solución en un equilibrio que depende del pH.

$$\underset{\text{amarillo}}{2\overset{+6}{Cr}O_4^{2-}} + 2H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{naranja}}{\overset{+6}{Cr_2}O_7^{2-}} + H_2O \qquad K_c = \frac{[Cr_2O_7^{2-}]}{[CrO_4^{2-}]^2[H^+]^2} = 4.2 \times 10^{14}$$

La adición de un ácido fuerte a una solución que contiene iones $CrO_4^{2-}/Cr_2O_7^{2-}$ favorece la reacción hacia la derecha y aumenta $[Cr_2O_7^{2-}]$. Si se agrega una base la reacción va hacia la izquierda y aumenta $[CrO_4^{2-}]$.



ion cromato, $[CrO_4]^{2-}$

ion dicromato, $[Cr_2O_7]^{2-}$

ion cromato, $[CrO_4]^{2-}$

ion dicromato, $[Cr_2O_7]^{2-}$

La deshidratación de sales cromato o dicromato con H_2SO_4 concentrado produce CrO_3. El óxido de cromo(VI) es un agente oxidante fuerte. Una solución "limpiadora" potente que alguna vez se utilizó para eliminar manchas de grasa y adherencias del material de vidrio de laboratorio se preparaba agregando H_2SO_4 concentrado a una solución concentrada de $K_2Cr_2O_7$. Los ingredientes activos son CrO_3, un agente oxidante, y H2SO4, un solvente excelente.

► Esta solución limpiadora debe usarse con extrema precaución porque es un agente oxidante fuerte y es carcinógena.

El hidróxido de cromo(III) es anfótero (sección 10.6).

$$Cr(OH)_3(s) + 3H^+ \longrightarrow Cr^{3+} + 3H_2O \qquad \text{(rxn con ácidos)}$$

$$Cr(OH)_3(s) + OH^- \longrightarrow Cr(OH)_4^- \qquad \text{(rxn con bases)}$$

QUÍMICA APLICADA

Nuestra relación de amor y odio con el mercurio

Los "hermanos mayores" del zinc son el cadmio y el mercurio, ambos metales tóxicos, a diferencia del zinc. El mercurio, en particular, es uno de los elementos químicos más tóxicos. Todo comedor de pescado ha escuchado las advertencias sobre el envenenamiento por mercurio, y el encarnizado debate sobre la regulación de las emisiones de mercurio por parte de las plantas eléctricas a base de carbón ya son parte fundamental de las noticias de la noche. No obstante, durante muchas décadas hemos usado este elemento y sus compuestos en productos comerciales como termómetros, bombillas y antisépticos, y hemos pagado a los dentistas para que empasten nuestros dientes con amalgama de mercurio. ¿Por qué es posible usarlo en algunas formas y aplicaciones y es mortal en otras?

La mayoría de los usos comunes del mercurio involucran al elemento en su forma metálica. Aunque esta es su forma menos tóxica, no es de ninguna manera "inocua", y al inhalarse puede provocar dolores de cabeza, estremecimientos y pérdida de la memoria. Las luces fluorescentes y muchas farolas usan emisiones de vapor de mercurio como fuente de luz. En general, las lámparas fluorescentes compactas (LFC) diseñadas para el uso doméstico contienen 1-5 mg de mercurio. Estas lámparas presentan riesgos cuando se rompen o se mezclan con la basura corriente pues, si se utiliza la incineración de basura, el mercurio es liberado a la atmosfera. Varios estados de Estados Unidos han promulgado leyes para controlar el desecho y reciclado de las LFC. Debido a preocupaciones similares, los termómetros de mercurio se han convertido en el blanco de un esfuerzo de eliminación gradual por parte de la Agencia de Protección Ambiental de ese país. Es probable que los termómetros que encontrará en los cursos de laboratorio de química modernos contengan un líquido más seguro, como el queroseno, teñido de rojo brillante.

Se ha utilizado empastes dentales hechos con mercurio desde principios del siglo XIX y estos han sido causa de controversia sobre sus posibles riesgos para la salud desde el principio. La amalgama dental contiene un 50% de mercurio elemental, aleado con plata, estaño y cobre. Estos empastes han sido reemplazados en gran medida por las "resinas compuestas", que son más agradables a la vista y son polímeros orgánicos mezclados con sílice (SiO_2) o algún otro componente inorgánico. La tecnología detrás de estos empastes de resina compuesta ha progresado a tal punto que su resistencia y durabilidad se comparan a las de la amalgama. La Administración de Alimentos y Medicamentos de los Estados Unidos (FDA) considera a los empastes de amalgama como seguros para adultos y niños mayores de 6 años. Sin embargo, en la actualidad están prohibidos en Noruega, Suecia y Dinamarca. La mayoría de los dentistas estadounidenses ya adoptaron el uso de empastes de resinas compuestas y no siguen usando las amalgamas de mercurio.

Los compuestos inorgánicos de mercurio son más tóxicos que el mercurio elemental y, como es de esperar, su uso comercial suele estar relacionado con matar algo. Las sales de mercurio(II) como $HgCl_2$, HgO, $HgNO_3$ y HgI_2 se han utilizado a lo largo de la historia como antisépticos, fungicidas, agentes antibacteriales y desinfectantes, en el embalsamamiento y en el tratamiento de fieltro para sombreros y de pieles de animales. El cloruro de mercurio(I) (calomelano), que no es tan dañino, es un componente común en los electrodos de los medidores de pH.

Aún más mortíferos son los compuestos organomercurados, en especial los metilmercurios contenedores del ion CH_3Hg^+. Estos compuestos permean con facilidad las membranas del tracto gastrointestinal para concentrarse en la sangre y formar enlaces con los grupos contenedores de azufre en los péptidos. Los alquilmercurios atacan el sistema nervioso central, se acumulan en el tejido cerebral y se encuentran entre las neurotoxinas más potentes que se conocen. En un caso famoso de envenenamiento por mercurio en 1997, la profesora de química de Dartmouth Karen Wetterhahn murió de una enfermedad neurológica tras derramar unas cuantas gotas de dimetilmercurio, $(CH_3)_2Hg$, en su guante de látex durante un experimento. El dimetilmercurio penetró con facilidad el guante de látex y se absorbió en su piel. A raíz de esto, los investigadores que trabajan con compuestos orgánicos con mercurio usan guantes resistentes a estos compuestos peligrosos.

Los metilmercurios son el motivo de la famosa preocupación por el envenenamiento con mercurio por consumir pescado. Las bacterias presentes en el mar y en los sedimentos de los lechos de las lagunas pueden generar el ion CH_3Hg^+ a partir de compuestos de mercurio inorgánicos; éste se absorbe en el plancton y sube por la cadena alimentaria para bioacumularse en los peces, sobre todo en los peces más grandes y longevos como el tiburón, la caballa y el atún blanco (los cuales han tenido más tiempo para pasearse comiendo peces más pequeños y así acumular mercurio). El miedo que existe sobre una posible relación entre las vacunas infantiles y el autismo también tiene que ver con un organomercurio, el timerosal, un conservador basado en etilmercurio que ya se ha eliminado casi por completo de la fórmula de las vacunas. Aunque se han realizado muchos estudios y no se ha encontrado ninguna relación entre la utilización de timerosal y las tasas de autismo, esta controversia sigue existiendo en muchos medios de comunicación no científicos.

Sus familiares mayores quizás recuerden haber recibido tratamiento con Mercurocromo®, una fórmula con organomercurio conocida como "sangre de mono". El ingrediente activo en este antiséptico color rojo brillante es una sal de hidróxido de mercurio(II), la merbromina. Ahora es poco probable que la encuentre en su farmacia local debido a su potencial para producir envenenamiento por mercurio. El mercurocromo se eliminó de la lista de sustancias "reconocidas como seguras" de la FDA en la década de 1990.

El mercurio es un buen ejemplo del problema tecnológico general que también presentan otros metales pesados como el plomo, el cadmio y el talio. Estos metales tienen usos importantes pero son muy dañinos para los organismos vivos y el medio ambiente. Es de esperar que las discusiones sobre el balance correcto entre sus beneficios y sus peligros continúen por varios años.

Lisa Saunders Baugh

© Somchai Som/Shutterstock.com

merbromina

timerosal

TÉRMINOS CLAVE

Efecto del par *s* inerte Tendencia de los dos electrones *s* más externos a mantenerse no ionizados o sin compartir en los compuestos; es característico en los elementos postransicionales.

Metales alcalinos Metales del grupo 1A.

Metales alcalinotérreos Metales del grupo 2A.

Metales de transición *d* Metales con orbitales *d* parcialmente ocupados; los grupos B de la tabla periódica.

Metales postransicionales Metales representativos del "bloque *p*".

Metales representativos Metales de los grupos A de la tabla periódica; sus electrones más externos están en los orbitales *s* y *p*.

Semejanzas diagonales Semejanzas químicas de elementos del periodo 2 con elementos del periodo 3 un grupo a su derecha; son evidentes sobre todo en la porción izquierda de la tabla periódica.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Propiedades y química de los metales

1. ¿Cómo varía la acidez o la basicidad de los óxidos metálicos con los números de oxidación del mismo metal?

2. Describa las diferencias generales entre la configuración electrónica de los elementos representativos y la de los metales de transición *d*.

3. Compare el grado en el que difieren las propiedades de elementos sucesivos de manera horizontal en la tabla periódica en los elementos representativos y en los metales de transición *d*. Explique su respuesta.

4. Compare los metales y no metales en lo que respecta a *a*) número de electrones en la capa más externa, *b*) electronegatividad, *c*) potencial de reducción estándar y *d*) energía de ionización.

5. Compare los puntos de fusión de los metales alcalinos (grupo 1A) con los puntos de fusión de los demás metales. Compare los puntos de fusión de los metales alcalinos entre sí y relaciónelos con el lugar que ocupan los elementos en la tabla periódica.

6. Defina maleable y dúctil.

7. *a*) ¿Qué significa el enunciado "los metales alcalinos son corrosivos"? *b*) ¿Son corrosivos los iones de los metales alcalinos? *c*) ¿Son los iones de los metales alcalinos una parte importante de su dieta?

8. Compare los metales alcalinos con los metales alcalinotérreos en lo que respecta a *a*) radio atómico, *b*) densidad, *c*) primera energía de ionización y *d*) segunda energía de ionización. Explique las comparaciones.

9. Resuma las propiedades químicas y físicas de *a*) los metales alcalinos y *b*) los metales alcalinotérreos.

10. ¿Qué cambios se cree que ocurren dentro del átomo de un metal alcalino (grupo 1A) cuando reacciona con un no metal?

11. ¿Cuál de los metales alcalinotérreos (grupo 2A) tiende a formar los enlaces con el carácter iónico más grande?

12. *a*) Compare y contraste las propiedades físicas y químicas de los metales del grupo 1A con las de los metales del grupo 2A. *b*) Compare las tendencias periódicas de los dos grupos.

13. Escriba la configuración electrónica externa general de los átomos de los metales 1A y 2A. ¿Qué estado(s) de oxidación pronosticaría para estos elementos? ¿Qué tipos de enlace esperaría en la mayoría de los compuestos de estos elementos? ¿Por qué?

14. Escriba la configuración electrónica (notación ⇅) de *a*) Ca, *b*) Ca^{2+}, *c*) Mg, *d*) Mg^{2+}, *e*) Sn, *f*) Sn^{2+} y *g*) Sn^{4+}.

15. Escriba la configuración electrónica (notación ⇅) de *a*) Na, *b*) Na^{+}, *c*) Sr, *d*) Sr^{2+}, *e*) Al, *f*) Al^{3+} y *g*) Ga^{3+}.

16. ¿Existen los elementos de los grupos 1A y 2A en estado libre en la naturaleza? ¿Cuál es la fuente principal de estos elementos?

17. Describa algunos usos del *a*) litio y sus compuestos y *b*) sodio y sus compuestos.

18. ¿Qué posición ocupan los metales de los grupos 1A y 2A respecto del H_2 en la serie de actividad? ¿Qué indica esta posición en cuanto a su reactividad con el agua y con los ácidos?

© Charles D. Winters

Adición de K al agua

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

19. Escriba ecuaciones químicas que describan la reacción del O_2 con cada uno de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Tome en cuenta las diferencias internas de cada familia.

20. Describa algunos usos del *a)* calcio y sus compuestos y *b)* magnesio y sus compuestos.

21. Escriba ecuaciones generales de las reacciones de los metales alcalinos con *a)* hidrógeno, *b)* azufre y *c)* amoniaco. Represente al metal como M.

22. Escriba ecuaciones generales de las reacciones de los metales alcalinos con *a)* agua, *b)* fósforo y *c)* halógenos. Represente al metal como M y a los halógenos como X.

23. Escriba ecuaciones generales de las reacciones de los metales alcalinotérreos con *a)* hidrógeno, *b)* azufre y *c)* amoniaco. Represente al metal como M.

24. Escriba ecuaciones generales de las reacciones de los metales alcalinotérreos con *a)* agua, *b)* fósforo y *c)* cloro. Represente al metal como M.

25. De la misma manera que el litio (Li) y sus compuestos se parecen más al magnesio (Mg) y sus compuestos que a los demás elementos de la familia del litio (grupo 1A), el berilio (Be) se parece más al aluminio (Al) que a los demás elementos del grupo 2A, y el boro (B) se parece más al silicio (Si) que a los demás elementos del grupo 3A. ¿Cuáles son algunas de las maneras en que el berilio se parece al aluminio? ¿Cuáles son algunas de las maneras en que el boro se parece al silicio?

26. Mencione algunos ejemplos de las semejanzas diagonales en la tabla periódica y explique cada una.

27. ¿Qué es energía de hidratación? ¿Cómo varía en los cationes de los metales alcalinos?

28. ¿Cómo varía la energía de hidratación en los cationes de los metales alcalinotérreos?

29. ¿Cómo varía el potencial de reducción estándar en los cationes de los metales alcalinos? ¿Por qué?

30. ¿Cómo varía el potencial de reducción estándar en los cationes de los metales alcalinotérreos? ¿Por qué?

31. ¿Por qué el potencial de reducción estándar del litio y del berilio no sigue la tendencia general de los grupos?

32. ▲ Calcule el valor de ΔH^0 a 25 °C en la reacción de una mol de los siguientes metales con cantidades estequiométricas de agua para formar hidróxidos metálicos e hidrógeno: *a)* Li, *b)* K y *c)* Ca. Justifique la diferencia de estos valores.

33. ¿En qué se distinguen los metales de transición *d* de los demás elementos?

34. ¿Cuáles son las propiedades generales de los metales de transición *d*?

35. ¿Por qué las tendencias en la variación de las propiedades de los metales de transición *d* sucesivos son menos regulares que las tendencias entre elementos representativos sucesivos?

36. Escriba la configuración electrónica de las siguientes especies: *a)* Sc, *b)* Fe, *c)* Cu, *d)* Zn^{2+}, *e)* Cr^{3+}, *f)* Ni^{2+}, *g)* Ag y *h)* Ag^{+}.

37. ¿Por qué los átomos de cobre y cromo tienen una configuración electrónica “inesperada”?

38. Mencione las semejanzas y diferencias entre los elementos de grupos A y B correspondientes en la tabla periódica; por ejemplo, 3A y 3B.

39. Escriba la configuración electrónica de *a)* la plata y *b)* el oro en sus estados de oxidación comunes.

40. ¿Cuáles dos propiedades mencionadas en la tabla 27.1 sugieren que es muy poco probable encontrar en la naturaleza a los metales del grupo 1A como metales libres?

41. El cobre existe en estados de oxidación de +1, +2 y +3. ¿Cuál es el más estable? ¿Cuál esperaría que fuera un agente oxidante fuerte y cuál un agente reductor fuerte?

42. Para un metal de transición dado en estados de oxidación distintos, ¿cómo aumenta el carácter ácido de sus óxidos? ¿Cómo varía su carácter iónico y covalente? Caracterice como ejemplos una serie de óxidos metálicos.

43. Para metales de transición diferentes en el mismo estado de oxidación y en el mismo grupo (columna vertical) de la tabla periódica, ¿cómo varían el carácter covalente y el carácter ácido de sus óxidos? ¿Por qué? Cite evidencias de las tendencias.

44. ¿De cuáles dos ácidos el óxido de cromo(VI) es el anhídrido ácido? Escriba su fórmula. ¿Cuál es el estado de oxidación del cromo en estos ácidos?

45. Utilice los datos de las tablas 27.1 y 27.3 para explicar las respuestas que dé a las siguientes preguntas. *a)* ¿Cuál es la tendencia en facilidad de formación de iones 1+ de los metales del grupo 1A? *b)* ¿Cuál es la tendencia en facilidad de formación de iones 1+ de los metales del grupo 2A? *c)* ¿Cuál es la tendencia en facilidad de formación de iones 2+ de los metales del grupo 2A? *d)* ¿Qué metales forman iones 1+ con más facilidad, los del grupo 1A o los del grupo 2A? *e)* ¿Qué metales forman iones 2+ con más facilidad, los del grupo 1A o los del grupo 2A?

46. ▲ En el apéndice H, busque las constantes de producto de solubilidad para $Mg(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ y $Ba(OH)_2$. La constante de producto de solubilidad de $Be(OH)_2$ es de alrededor de 7×10^{-22}. Calcule el valor de $[OH-]$ y el pOH de soluciones saturadas de cada uno de estos compuestos. Basándose en esta información, ¿cuáles de estos compuestos son bases fuertes? ¿Qué compuesto puede formar soluciones que son un poco básicas, pero no lo suficiente para llamarle base fuerte? ¿Cuál no puede producir más iones hidróxido que la autoionización del agua? Relacione las bases fuertes con los lugares relativos de los metales en la tabla periódica.

47. Entre los metales de transición *d* a veces se llama “metales de acuñación” a los elementos del grupo 1B (Cu, Ag y Au). ¿Por qué? ¿Cuáles de sus propiedades los hacen particularmente útiles para este propósito?

48. ¿Cuál es el porcentaje masa del cromo en la sal cloruro de $[Cr(H_2O)_5(OH)]^{2+}$?

Ejercicios conceptuales

49. Algunos óxidos de los metales de transición son anfóteros. *a)* ¿Qué significa el término anfótero? *b)* Identifique cinco óxidos anfóteros, cinco óxidos básicos y cinco óxidos ácidos.

50. El carbonato de calcio es un compuesto muy común en este planeta. Mencione cinco artículos comunes que se compongan en su mayoría de carbonato de calcio.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

51. El magnesio y algunas aleaciones de magnesio arden si se calientan a una temperatura suficientemente elevada. Ciertas aleaciones de magnesio se usan en la construcción y a veces es necesario soldarlas a temperatura alta. Sugiera técnicas o requisitos para soldar estas aleaciones a fin de que el magnesio no se encienda.

52. Algunos desórdenes mentales se tratan con medicamentos que contienen sales de litio. ¿Por qué el litio puro es inadecuado para estos fines?

© Charles D. Winters

Litio puro

53. Los termómetros de galio se emplean para medir altas temperaturas. *a*) ¿Por qué no pueden usarse a temperaturas cercanas a la del ambiente? *b*) Proponga una razón por la cual los termómetros de mercurio no pueden utilizarse para medir temperaturas por encima del intervalo de los termómetros de galio.

© Charles D. Winters

Galio puro

54. ¿Cómo se relaciona el máximo estado de oxidación de los metales de los grupos 3B a 7B con la ubicación de los elementos en la tabla periódica?

55. Describa el cambio en el carácter ácido/básico de los óxidos del mismo metal de transición *d* conforme cambia el estado de oxidación del metal de su valor mínimo a su valor máximo.

Construyendo su conocimiento

56. ▲ ¿Cuántos gramos de Co_3O_4 (un óxido mixto, $CoO \cdot Co_2O_3$) deben reaccionar con aluminio en exceso para producir 190 g de cobalto metálico suponiendo un rendimiento del 67.5%?

$$3Co_3O_4 + 8Al \xrightarrow{\text{calor}} 9Co + 4Al_2O_3$$

57. ▲ Calcule ΔH^0, ΔS^0 y ΔG^0 de la reacción de 1 mol de Na con agua para formar NaOH acuoso e hidrógeno.

58. ▲ Calcule ΔH^0, ΔS^0 y ΔG^0 de la reacción de 1 mol de Rb con agua para formar RbOH acuoso e hidrógeno. Compare la espontaneidad de esta reacción con la del ejercicio 57.

59. ▲ ¿Cuál es la relación de $[Cr_2O_7^{2-}]$ a $[CrO_4^{2-}]$ a 25 °C de una solución que se prepara al disolver de 1.5×10^{-3} mol de cromato de sodio, Na_2CrO_4, en una cantidad suficiente de solución acuosa amortiguada a pH = 2.00 para obtener 235 mL de solución?

60. ▲ Se sabe que un compuesto desconocido puede ser el carbonato de un elemento del grupo 1A o del grupo 2A. El calentamiento continuo de 14.78 gramos del compuesto desconocido produjo un total de 4.48 L de dióxido de carbono a 0 °C y 1 atm de presión (101 kPa). Calcule las moles de CO_2 que se formaron e identifique el compuesto desconocido.

61. Escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónicas totales y iónicas netas de las siguientes reacciones. Incluya la designación del estado en sus respuestas: (s), (ac), etcétera. *a*) Reacción de berilio con solución de hidróxido de sodio. *b*) Reacción de calcio con agua. *c*) Reacción de aluminio con hidróxido de sodio.

62. Escriba ecuaciones balanceadas de unidades formulares, iónicas totales y iónicas netas de las siguientes reacciones. Incluya la designación del estado en sus respuestas: (s), (ac), etcétera. *a*) Reacción de magnesio con vapor de agua. *b*) Reacción de rubidio con agua. *c*) Reacción de hidróxido de cromo(III) con una solución de hidróxido de sodio.

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

63. Abra **http://www.saltinstitute.org** u otro sitio acerca de la industria de la sal. *a*) Mencione tres estados de Estados Unidos donde haya minas de sal de roca. *b*) Del cloruro de sodio extraído de minas (sólido o en solución), ¿qué porcentaje se emplea para descongelar carreteras? *c*) Mencione dos productos importantes de la industria química que dependan del cloruro de sodio como materia prima.

64. Las sustancias químicas sensibles al agua y al aire a menudo se almacenan y manipulan dentro de una "caja de guantes" llena de algún gas inerte y seco, por lo general nitrógeno o argón. ¿Cuál de estos dos gases sería la mejor opción para una caja de guantes que se usará para manipular litio metálico? ¿Por qué? ¿Existen otros metales con el mismo problema?

65. Use el sitio web del Departamento de Protección al Ambiente de los Estados Unidos (**http://www.epa.gov**) o un motor de búsqueda de internet (como **http://www.google.com**) para investigar información sobre el envenenamiento por plomo. *a*) ¿Cuál es la fuente doméstica de envenenamiento por plomo en niños que más preocupación causa? ¿Cuáles son otras fuentes de exposición? *b*) ¿En qué año el gobierno federal estadounidense prohibió el uso principal del plomo mencionado en *a*)? *c*) ¿Cuáles son dos iones metálicos que, cuando están presentes en la comida, ayudan a proteger al organismo contra la absorción de plomo? ¿Por qué ocurrirá esto?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

Algunos no metales y metaloides

28

© Robert Wallis/Corbis

La torre del fondo es parte del proceso Frasch en el cual se bombea azufre fundido (*naranja oscuro*) de depósitos subterráneos. Después de que se enfría, se forma azufre sólido amarillo brillante. Los obreros llevan máscaras antigás para protegerse de las pequeñas cantidades de SO_2 que se forman cuando el azufre fundido caliente reacciona con el oxígeno del aire.

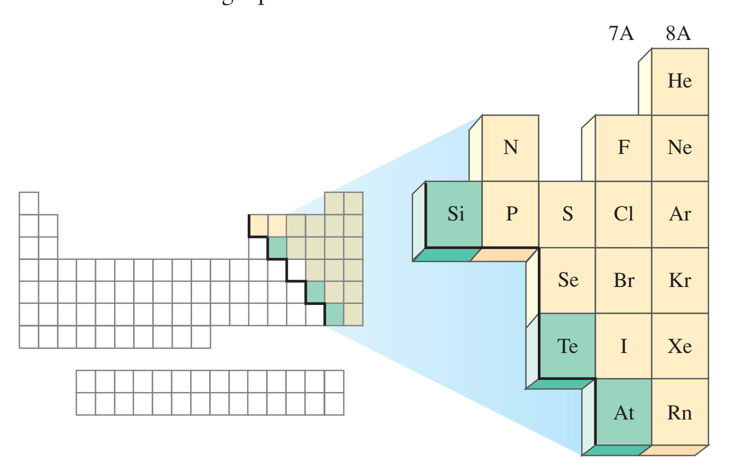
CONTENIDO

OBJETIVOS

Después de haber estudiado este capítulo, será capaz de

- Describir el estado en la naturaleza y el uso de los gases nobles
- Describir los compuestos de los gases nobles
- Describir el estado en la naturaleza y obtención de los halógenos
- Describir algunas reacciones importantes y compuestos de los halógenos
- Describir el estado en la naturaleza y obtención del azufre, selenio y telurio
- Describir algunas reacciones importantes y compuestos de los no metales más pesados del grupo 6A
- Describir el estado en la naturaleza y obtención del nitrógeno y del fósforo
- Describir algunas reacciones importantes del nitrógeno y del fósforo
- Describir el estado en la naturaleza y la importancia del silicio
- Describir algunos compuestos importantes del silicio

Sólo alrededor del 20% de los elementos se clasifica como no metales. Salvo el hidrógeno, estos ocupan el ángulo superior derecho de la tabla periódica. En este capítulo se estudiará la química y las propiedades de los no metales y metaloides que ilustran las tendencias grupales y la individualidad de los elementos de los grupos de los no metales.



Gases nobles (grupo 8A)

28.1 Estado en la naturaleza, usos y propiedades

▶ El radón se produce constantemente en pequeñas cantidades durante la secuencia de decaimiento radiactivo del uranio (consulte la sección 22.11). El radón gaseoso es tan poco reactivo que eventualmente escapa del suelo. Se han detectado concentraciones medibles de radón, un gas radiactivo, en los sótanos de muchas viviendas. Consulte el ensayo de Química aplicada titulado "La exposición doméstica al radón y su relación con el cáncer pulmonar", en el capítulo 22.

▶ Se requiere una presión de 26 atmosferas para solidificar He a 0.001 K.

Los gases nobles son gases que hierven a temperatura muy baja. Salvo el radón, pueden aislarse por destilación fraccionada de aire licuado. El radón se recoge de la desintegración radiactiva de sales de radio. En la tabla 28.1 se da el porcentaje de cada gas noble en la atmosfera.

En Estados Unidos, el helio se obtiene de algunos yacimientos de gas natural. En 1905, H. P. Cady y D. F. McFarland, de la Universidad de Kansas, descubrieron esta fuente cuando se les pidió analizar un componente no inflamable del gas natural de un pozo de gas de Kansas. En la tabla 28.2 se resume el uso de los gases nobles.

Los gases nobles son incoloros, inodoros e insípidos. En los estados líquido y sólido, las únicas fuerzas de atracción entre los átomos son fuerzas de dispersión muy débiles. La capacidad de polarización e interacciones interatómicas aumentan con el incremento del tamaño atómico, por lo que los puntos de fusión y ebullición aumentan con el incremento del número atómico. Las fuerzas de atracción entre los átomos de He son tan pequeñas que el He se conserva líquido a 1 atm de presión aun a una temperatura de 0.001 K.

Tabla 28.1 Porcentaje (en volumen) de los gases nobles en la atmosfera

He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
0.0005%	0.015%	0.94%	0.00011%	0.000009%	≈0%

Tabla 28.2 Usos de los gases nobles

Gas noble	Uso	Propiedades o razones útiles
helio	1. Llenado de globos de observación y de otros vehículos más ligeros que el aire 2. Mezclas He/O_2 en lugar de N_2/O_2, para respirar en aguas profundas 3. Diluyente de anestésicos gaseosos 4. Mezclas He/O_2 para pacientes con enfermedades respiratorias 5. Medio de transferencia de calor en reactores nucleares 6. Aplicaciones industriales, como atmosfera inerte para soldar metales que se oxidan con facilidad 7. He líquido se usa para mantener temperaturas muy bajas en investigación (criogenia)	No inflamable; el 93% del poder de elevación del hidrógeno inflamable Baja solubilidad en la sangre; evita la narcosis nitrogénica y la aeroembolia No inflamable, no reactivo Baja densidad, fluye con facilidad a través de pasajes restringidos Transfiere el calor con facilidad; no se vuelve radiactivo; químicamente inerte Químicamente inerte Punto de ebullición extremadamente bajo
neón	Letreros de neón	Aun a presión muy baja de Ne, una corriente eléctrica moderada produce un resplandor naranja rojizo brillante; éste puede modificarse con vidrio de color o mezclado con Ar o vapor de Hg
argón	1. Atmosfera inerte para soldar 2. Llenado de focos de luz incandescente	Químicamente inerte Inerte; inhibe la vaporización del filamento de wolframio y el ennegrecimiento de los focos
kriptón	Pistas de despegue y aterrizaje en aeropuertos y luces de aproximación	Proporciona vida más larga a focos incandescentes que el Ar, pero es más costoso
xenón	Mezcla de Xe y Kr en tubos de destello fotográficos de alta intensidad y exposición corta	Ambos son de respuesta rápida a la corriente eléctrica
radón	Radioterapia de tejido canceroso	Radiactivo

28.2 Compuestos del xenón

Hasta el principio de la década de 1960, los químicos creían que los elementos del grupo 8A no se combinaban químicamente con ningún elemento. En 1962, Neil Bartlett (1932-2008) y su grupo de investigadores de la Universidad de Columbia Británica estaban estudiando el potente agente oxidante PtF_6. De manera accidental, prepararon e identificaron $O_2{}^+PtF_6{}^-$ al hacer reaccionar oxígeno con PtF_6. Bartlett conjeturó que el PtF_6 también debió haber oxidado al xenón, debido a que la primera energía de ionización del O_2 (1.31×10^3 kJ/mol) es un poco mayor que la del xenón (1.17×10^3 kJ/mol). Obtuvo un sólido cristalino rojo que al principio creyó que era $Xe^+PtF_6{}^-$, pero ahora se sabe que es un compuesto más complejo.

▶ Los gases nobles suelen recibir el nombre de gases raros. Primero se les llamó "gases inertes" debido a que se pensaba, de manera incorrecta, que no podían entrar en combinación química.

Desde el descubrimiento de Bartlett, se han preparado muchos otros compuestos de gases nobles. En todos intervienen elementos muy electronegativos. La mayoría son compuestos del Xe, y los mejor caracterizados son fluoruros de xenón. También se conocen bien los compuestos que contienen oxígeno. En la reacción del Xe con F_2, un agente oxidante sumamente fuerte, en diferentes proporciones estequiométricas se forma difluoruro de xenón, XeF_2; tetrafluoruro de xenón, XeF_4; y hexafluoruro de xenón, XeF_6, todos compuestos cristalinos incoloros (consulte la tabla 28.3).

▶ El flúor es el único elemento que supera al oxígeno en electronegatividad.

Todos los fluoruros de xenón se forman en reacciones exotérmicas. Son razonablemente estables, con energías de enlace Xe — F del orden de 125 kJ/mol de enlaces. En comparación, las energías de enlace covalente fuertes van de 170 a 500 kJ/mol, en tanto que las energías de enlace de los enlaces por puente de hidrógeno suelen ser menores que 40 kJ/mol.

© Argonne National Laboratory

Cristales del compuesto del gas noble tetrafluoruro de xenón, XeF_4.

Halógenos (grupo 7A)

Los elementos del grupo 7A se conocen con el nombre de **halógenos** (del griego, "formadores de sales"). El término "**haluro**" se utiliza para describir sus compuestos binarios con elementos menos electronegativos e indica que cada halógeno existe en el estado de oxidación −1.

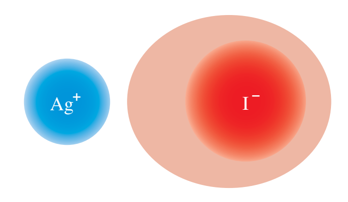
Tabla 28.3 Fluoruros de xenón

Compuesto	Preparación (proporción molar Xe : F_2)	Condiciones de reacción	Pares de e^- alrededor del Xe	Hibridación del Xe, geometría molecular*
XeF_2	1:1 – 3	400 °C o irradiación o descarga eléctrica	5	sp^3d, lineal
XeF_4	1:5	Las mismas que para el XeF_2	6	sp^3d^2, cuadrada plana
XeF_6	1:20	300 °C y 60 atm o descarga eléctrica	7	sp^3d^3(?), geometría exacta indeterminada

*Consulte las tablas 8.3 y 8.4.

El halógeno más pesado, el astato, es un elemento que se obtiene artificialmente y del cual sólo se conocen isótopos radiactivos de vida corta.

28.3 Propiedades



El ion pequeño Ag^+ polariza con facilidad la nube de valencia difusa del ion I^-.

Los halógenos elementales existen como moléculas diatómicas unidas por enlaces covalentes sencillos. Las propiedades de los halógenos exhiben tendencias obvias (tabla 28.4). Su elevado valor de electronegatividad indica que atraen electrones con mucha fuerza. Muchos compuestos binarios formados por un metal y un halógeno son iónicos.

Los cationes no polarizan (distorsionan) con facilidad a los iones fluoruro pequeños (radio = 1.19 Å), en tanto que sí lo hacen con el ion yoduro de mayor tamaño (radio = 2.06 Å). En consecuencia, los compuestos que contienen iones I^- muestran un carácter covalente mayor que los que contienen iones F^-. Las propiedades de los iones Cl^- y Br^- son intermedias entre las del F^- e I^-.

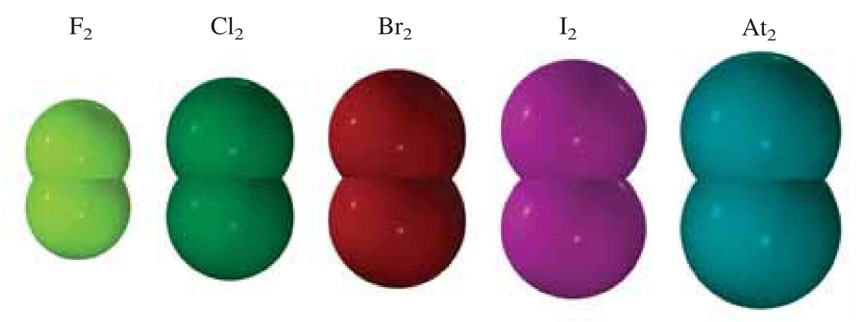


Tabla 28.4 Propiedades de los halógenos

Propiedad	F	Cl	Br	I	At
Estado físico (25 °C, 1 atm)	gas	gas	líquido	sólido	sólido
Color	amarillo-pálido	verde-amarillento	café-rojizo	violeta (g); negro (s)	—
Radio atómico (Å)	0.72	1.00	1.14	1.33	1.40
Radio iónico (X^-) (Å)	1.19	1.67	1.82	2.06	—
e^- capa más externa	$2s^22p^5$	$3s^23p^5$	$4s^24p^{5a}$	$5s^25p^5$	$6s^26p^5$
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1681	1251	1140	1008	890
Electronegatividad	4.0	3.0	2.8	2.5	2.1
Punto de fusión (°C, 1 atm)	−220	−101	−7.1	114	—
Punto de ebullición (°C, 1 atm)	−188	−35	59	184	—
Energía de enlace X — X (kJ/mol)	155	242	193	151	—

Las propiedades químicas de los halógenos se asemejan entre sí mucho más que lo que sucede en cualquiera de los demás grupos periódicos, salvo los correspondientes a los gases nobles y quizá los metales del grupo 1A. Sin embargo, sus propiedades físicas difieren de manera significativa. Los puntos de fusión y de ebullición de los halógenos aumentan del F_2 al I_2. Esto se debe al incremento de su tamaño (véase la figura en la página anterior) y al aumento en la facilidad con que se polarizan los electrones de las capas externas a causa de los núcleos contiguos, lo cual da lugar a fuerzas de atracción intermolecular (de dispersión) más potentes. Salvo el astato, todos los halógenos son definitivamente no metálicos. En la mayoría de compuestos exhiben el estado de oxidación de -1. Excepto el flúor, también exhiben los números de oxidación $+1$, $+3$, $+5$ y $+7$.

28.4 Estado en la naturaleza, obtención y usos

Los halógenos son tan reactivos que no se encuentran libres en la naturaleza. Las fuentes más abundantes de los halógenos son sus sales haluro. Una fuente fundamental del I_2 es el $NaIO_3$. Los halógenos se obtienen por oxidación de los iones haluro.

$$2X^- \longrightarrow X_2 + 2e^-$$

El orden creciente de facilidad de oxidación es $F^- < Cl^- < Br^- < I^- < At^-$.

► A menudo los átomos de halógeno se representan como X, sin especificar un halógeno en particular.

Flúor

El flúor se encuentra naturalmente en grandes cantidades en los minerales *espato flúor* o *fluorita*, CaF_2; *criolita*, Na_3AlF_6, y *fluorapatita*, $Ca_5(PO_4)_3F$. También se encuentra en cantidades pequeñas en el agua de mar, dientes, huesos y sangre. El F_2 es un agente oxidante tan fuerte que no se ha podido obtener por oxidación química *directa* de los iones F^-, que son extraordinariamente estables. Este gas amarillo pálido se obtiene por electrólisis de una mezcla fundida de KF + HF o KHF_2 en una celda metálica de monel. Este procedimiento debe efectuarse en condiciones anhidras debido a que el H_2O se oxida con más facilidad que el F^-.

► El metal monel es una aleación de Ni, Cu, Al y Fe. Resiste el ataque del fluoruro de hidrógeno.

$$2KHF_2 \xrightarrow[\text{mezcla fundida}]{\text{electrólisis}} F_2(g) + H_2(g) + 2KF(s)$$

En 1986, Carl O. Christe descubrió que el ácido fuerte de Lewis SbF_5 desplaza al ácido más débil de Lewis MnF_4 del ion hexafluoromanganato(IV), $[MnF_6]^{2-}$. El MnF_4 es termodinámicamente inestable y se descompone en MnF_3 y F_2. Christe calentó una mezcla de hexafluoromanganato(IV) de potasio y fluoruro de antimonio(V), en un recipiente de acero inoxidable pasivado con teflón, a 150 °C durante 1 hora. Obtuvo F_2 elemental con más del 40% de rendimiento. La reacción global puede representarse como

$$\overset{+1\ +4\ -1}{2K_2MnF_6(s)} + \overset{+5\ -1}{4SbF_5(\ell)} \longrightarrow \overset{+1\ +5\ -1}{4KSbF_6(s)} + \overset{+3\ -1}{2MnF_3(s)} + \overset{0}{F_2(g)}$$

El flúor se emplea como agente fluorante. Muchos compuestos orgánicos fluorados son estables y no inflamables. Se emplean como refrigerantes, lubricantes, plásticos (como el teflón), insecticidas y hasta hace poco como propelentes de aerosoles. El fluoruro estañoso, SnF_2, se usa en pastas dentales.

► Las reacciones del F_2 con otros elementos son peligrosas debido al vigor con que el F_2 oxida a otras sustancias. Estas reacciones deben efectuarse con *extrema precaución*.

Cloro

El cloro (del griego *chloros*, "verde") se encuentra en abundancia en el NaCl, KCl, $MgCl_2$ y $CaCl_2$ en el agua de mar y yacimientos de sal. También está presente como HCl en el jugo gástrico. Su gas verde amarillento y tóxico se obtiene en la industria por electrólisis de NaCl acuoso concentrado, proceso en el cual además se producen H_2 y sosa cáustica (NaOH), también de importancia comercial (consulte la sección 21.4). En el 2010, se produjeron más de 10.4 millones de toneladas de cloro en Estados Unidos.

El cloro se utiliza para fabricar muchos productos de importancia comercial. Se consumen cantidades enormes de cloro en metalurgia extractiva y en la cloración de hidrocarburos para fabricar productos diversos (como el policloruro de vinilo, PVC, un plástico). El cloro está presente como Cl_2, NaClO, $Ca(ClO)_2$ o Ca(ClO)Cl en blanqueadores domésticos, así como en blanqueadores de pulpa de madera y textiles. En condiciones de control riguroso, el Cl_2 se utiliza para matar las bacterias del agua empleada para el abastecimiento público.

© Kevin Schafer/Corbis

Los cloruros se encuentran en yacimientos de sal.

© Charles D. Winters

El bromo es un líquido volátil rojo oscuro.

Bromo

El bromo (del griego *bromos*, "pestilencia") es menos abundante que el flúor y el cloro. En su forma elemental, es un líquido rojo oscuro, corrosivo, denso que fluye con libertad y cuyo vapor es rojo café a 25 °C. Se encuentra principalmente como NaBr, KBr, $MgBr_2$ y $CaBr_2$ en el agua de mar, en salmueras subterráneas y yacimientos de sal. La fuente comercial más importante de bromo son los pozos de salmuera profundos de Arkansas, que contienen hasta 5000 partes por millón (0.5%) de bromuro.

El bromo se emplea en la preparación de bromuro de plata en los lentes sensibles a la luz y en películas fotográficas; en la fabricación de bromuro de sodio, un sedante suave; de bromuro de metilo, CH_3Br, un una sustancia que se utiliza para fumigar y que contribuye a la destrucción de la capa de ozono; y de compuestos orgánicos bromados que se emplean como retardadores de llama.

© Cengage Learning/Charles Steele

El yodo reacciona con el almidón (como el de esta papa) para formar una sustancia compleja azul oscuro.

Yodo

El yodo (del griego *iodos*, "violeta") es un sólido cristalino negro violáceo con lustre metálico. El sólido existe en equilibrio con un vapor violeta a 25 °C. El elemento puede obtenerse a partir de algas marinas o crustáceos secos, o a partir de las impurezas del $NaIO_3$ de los depósitos de nitrato ($NaNO_3$) chilenos. Se encuentra en la hormona reguladora del crecimiento tiroxina, la cual se produce en la glándula tiroides. La sal de mesa "yodada" contiene aproximadamente el 0.02% de KI en NaCl, el cual ayuda a prevenir el bocio, una condición en la cual la tiroides se agranda. El yodo se ha utilizado como antiséptico y germicida en forma de tintura de yodo, una solución en alcohol. Una solución acuosa de yodo que no provoca ardor al aplicarse en heridas abiertas está basada en un complejo de yodo con polivinilpirrolidona. Este complejo se conoce como povidona yodada, y una marca específica a menudo usada en hospitales es el Betadine.

La obtención del yodo comprende la reducción del ion yodato del $NaIO_3$ con sulfito ácido de sodio, $NaHSO_3$.

$$2IO_3^-(ac) + 5HSO_3^-(ac) \longrightarrow 3HSO_4^-(ac) + 2SO_4^{2-}(ac) + H_2O(\ell) + I_2(s)$$

Luego, el yodo se purifica por sublimación (figura 13.16).

28.5 Reacciones de los halógenos libres

Los halógenos libres reaccionan con la mayoría de los demás elementos y muchos compuestos. Por ejemplo, todos los metales del grupo 1A reaccionan con todos los halógenos para formar compuestos iónicos binarios sencillos (consulte la sección 7.2).

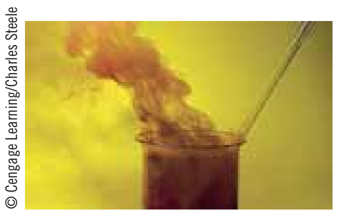
© Cengage Learning/Charles Steele

El bromo reacciona con antimonio pulverizado con tanta energía que el matraz entra en vibración.

Reacción general	Observaciones
$nX_2 + 2M \longrightarrow 2MX_n$	Todos los X_2 con la mayoría de los metales (reacción más enérgica del F_2 con los metales del grupo 1A)
$X_2 + nX'_2 \longrightarrow 2XX'_n$	Formación de interhalógenos (n = 1, 3, 5 o 7); X es más grande que X'
$X_2 + H_2 \longrightarrow 2HX$	Con todos los X_2
$3X_2 + 2P \longrightarrow 2PX_3$	Con todos los X_2; y con As, Sb y Bi sustituyendo a P
$5X_2 + 2P \longrightarrow 2PX_5$	Con todos los I_2; también Sb $\longrightarrow$ SbF_5, $SbCl_5$; As $\longrightarrow$ AsF_5; Bi $\longrightarrow$ BiF_5
$X_2 + H_2S \longrightarrow S + 2HX$	Con todos los X_2
$X'_2 + 2X^- \longrightarrow 2X'^- + X_2$	$F_2 \longrightarrow Cl_2, Br_2, I_2$ $Cl_2 \longrightarrow Br_2, I_2$ $Br_2 \longrightarrow I_2$

Las reacciones más enérgicas son las del F_2, el cual suele oxidar a las demás especies hasta su máximo estado de oxidación posible. El yodo es apenas un oxidante suave (el I^- es un agente reductor suave) y por lo general no oxida a las sustancias a estados de oxidación altos. Considere las siguientes reacciones de halógenos con dos metales que exhiben estados de oxidación variables.

Con Fe			Con Cu		
$2Fe + 3F_2$	$\longrightarrow$	$2\overset{+3}{Fe}F_3$ (únicamente)			
$2Fe + 3Cl_2$ (exceso)	$\longrightarrow$	$2\overset{+3}{Fe}Cl_3$	$Cu + X_2$	$\longrightarrow$	$\overset{+2}{Cu}X_2$ $(X = F, Cl, Br)$
$Fe + Cl_2$ (cant. lim.)	$\longrightarrow$	$\overset{+2}{Fe}Cl_2$			
$Fe + I_2$	$\longrightarrow$	$\overset{+2}{Fe}I_2$ (únicamente)	$2Cu + I_2$	$\longrightarrow$	$2\overset{+1}{Cu}I$ (únicamente)
$Fe^{3+} + I^-$	$\longrightarrow$	$Fe^{2+} + \frac{1}{2}I_2$	$Cu^{2+} + 2I^-$	$\longrightarrow$	$\overset{+1}{Cu}I + \frac{1}{2}I_2$



El hierro y el cloro reaccionan para formar cloruro de hierro(III), $FeCl_3$.

28.6 Haluros de hidrógeno y ácidos halohídricos

Los haluros de hidrógeno son gases incoloros que se disuelven en agua para producir soluciones ácidas a las que se les da el nombre de ácidos halohídricos. Los gases tienen olor penetrante e irritante. Los puntos de fusión y ebullición anormalmente altos del HF se deben a su enlace por puente de hidrógeno muy fuerte (figura 13.5).

▶ Por ejemplo, las soluciones acuosas del fluoruro de hidrógeno reciben el nombre de ácido fluorhídrico.

Los haluros de hidrógeno pueden prepararse por combinación de sus elementos.

$$H_2 + X_2 \longrightarrow 2HX(g) \qquad X = F, Cl, Br, I$$

La reacción con el F_2 para producir HF es explosiva y muy peligrosa. La reacción que forma HCl no tiene lugar de manera significativa en la oscuridad, pero ocurre con rapidez mediante una **reacción** fotoquímica **en cadena** cuando la mezcla se expone a la luz. Las moléculas de Cl_2 absorben la energía luminosa y se rompen dando lugar a átomos de cloro muy reactivos, los cuales tienen un electrón desapareado (**radicales**). Estos radicales atacan en seguida a moléculas de H_2 para formar moléculas de HCl y generan átomos de hidrógeno (también radicales). A su vez, los radicales de hidrógeno atacan a moléculas de Cl_2 para producir moléculas de HCl y radicales cloro, y el proceso continúa.

▶ Una reacción fotoquímica es aquella en la cual una especie (por lo general una molécula) interactúa con energía radiante, normalmente en la región visible o ultravioleta del espectro, para formar especies muy reactivas. Estas especies luego participan en reacciones ulteriores.

$$Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2\,:\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \qquad \textbf{etapa de iniciación de la cadena}$$

$$\left.\begin{aligned} :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + H_2 &\longrightarrow HCl + H\cdot \\ H\cdot + Cl_2 &\longrightarrow HCl + :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot \end{aligned}\right\} \quad \textbf{etapas de propagación de la cadena}$$

Esta reacción en cadena continúa mientras exista una concentración significativa de radicales. En las **etapas de terminación de la cadena** se eliminan dos radicales y eventualmente se puede llegar a terminar la reacción.

$$\left.\begin{aligned} H\cdot + H\cdot &\longrightarrow H_2 \\ H\cdot + :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot &\longrightarrow HCl \\ :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot + :\!\ddot{\underset{..}{Cl}}\cdot &\longrightarrow Cl_2 \end{aligned}\right\} \quad \textbf{etapas de terminación de la cadena}$$

La reacción de H_2 con Br_2 también es una reacción fotoquímica. La reacción de H_2 con I_2 es muy lenta, aun a temperatura elevada y con iluminación.

Todos los haluros de hidrógeno reaccionan con el H_2O para formar los *ácidos halohídricos* que se ionizan.

$$H{-}\underset{\substack{| \\ H}}{\ddot{O}}: + H{-}\ddot{\underset{..}{X}}: \rightleftharpoons H{-}\underset{\substack{| \\ H}}{\ddot{O}}{-}H^+ + :\ddot{\underset{..}{X}}:^-$$

El orden en que aumenta la fuerza de acidez de los *ácidos halohídricos* acuosos es

$$HF \ll HCl < HBr < HI$$

▶ Se considera que el HF anhidro concentrado es un "superácido" debido a la reacción:

$$HF + HF \longrightarrow FHF^- + H^+$$

Éste se usa en algunas refinerías de petróleo para convertir los alquenos y el isobutano en hidrocarburos ramificados de mayor masa molecular y con mayor octanaje para la gasolina.

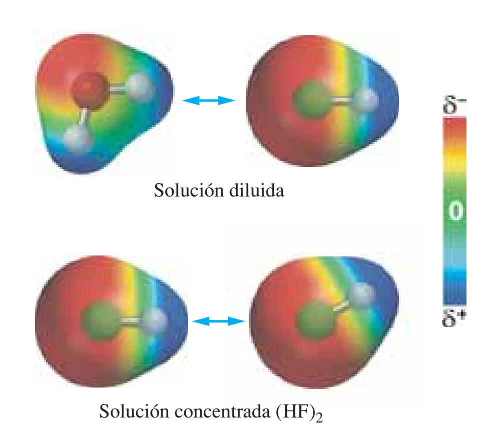


Figura 28.1 Enlaces por puente de hidrógeno (*flechas azules*) en soluciones acuosas diluidas y concentradas de ácido fluorhídrico, HF.

La reacción de ionización es esencialmente completa en solución acuosa diluida de HCl, HBr y HI. En solución acuosa diluida, el HF es un ácido débil ($K_a = 7.2 \times 10^{-4}$). En soluciones concentradas están presentes unidades dímeras $(HF)_2$ más ácidas (figura 28.1). Estas unidades se ionizan como sigue.

$$(HF)_2(ac) + H_2O(\ell) \rightleftharpoons H_3O^+(ac) + HF_2^-(ac) \qquad K \approx 5$$

El único ácido que se usa en la industria en mayor escala que el HCl es el H_2SO_4. El ácido clorhídrico se utiliza en la obtención de cloruros metálicos, colorantes y muchos otros productos de importancia comercial. También se usa en gran escala para disolver las capas de óxido metálico que cubren al hierro y acero antes de realizar el galvanizado o esmaltado.

El ácido fluorhídrico se usa en la fabricación de compuestos que contienen flúor y para marcar el vidrio. El ácido reacciona con los silicatos, como el silicato de calcio, $CaSiO_3$, del vidrio para dar un compuesto muy volátil y termodinámicamente estable, el tetrafluoruro de silicio, SiF_4.

▶ Con ácido fluorhídrico en exceso también se forma H_2SiF_6.

$$CaSiO_3(s) + 6HF(ac) \longrightarrow CaF_2(s) + SiF_4(g) + 3H_2O(\ell)$$

28.7 Oxiácidos (ácidos ternarios) de los halógenos

En la tabla 28.5 aparece una lista de los oxiácidos conocidos de los halógenos, sus sales de sodio y algunas tendencias de sus propiedades. Sólo tres oxiácidos, $HClO_4$, HIO_3 y H_5IO_6 han sido aislados en forma anhidra. Los demás sólo se conocen en solución acuosa. En todos estos ácidos, el H está unido a través de un O.

El único oxácido del flúor que se ha preparado es el ácido hipofluoroso inestable, HOF. Los *ácidos hipohalosos* acuosos (salvo el HOF) pueden prepararse por reacción de los halógenos libres (Cl_2, Br_2, I_2) con agua fría. Cuanto más pequeño es el halógeno, tanto más está desplazado el equilibrio hacia la derecha.

▶ En el HOF, los estados de oxidación son F = −1, H = +1, O = 0

▶ En todas estas reacciones el halógeno experimenta *dismutación*.

$$\overset{0}{X_2} + H_2O \rightleftharpoons \underset{\text{ácido halohídrico}}{\overset{-1}{HX}} + \underset{\text{ácido hipohaloso}}{\overset{+1}{HOX}} \qquad (X = Cl, Br, I)$$

Las sales *hipohalito* pueden prepararse mediante reacciones de los halógenos con bases diluidas *en frío*.

▶ Algunos blanqueadores domésticos sólidos contienen Ca(ClO)Cl. Éste se prepara por reacción de Cl_2 con $Ca(OH)_2$.

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \longrightarrow Ca(ClO)Cl + H_2O$$

$$\overset{0}{X_2} + 2NaOH \longrightarrow \underset{\text{haluro de sodio}}{\overset{-1}{NaX}} + \underset{\text{hipohalito de sodio}}{\overset{+1}{NaOX}} + H_2O \qquad (X = Cl, Br, I)$$

Los hipohalitos se usan como agentes blanqueadores. En ocasiones el Cl_2 se usa como blanqueador o desinfectante, por lo general en los abastecimientos de agua públicos. El cloro reacciona lentamente con el agua para formar HCl y HOCl. A continuación el ácido hipocloroso se descompone en HCl y radicales de O, los cuales matan las bacterias.

$$Cl_2 + H_2O \rightleftharpoons HCl + HOCl$$
$$HOCl \longrightarrow HCl + :\ddot{O}\cdot$$

Estos radicales de oxígeno son agentes oxidantes muy fuertes. Son el verdadero agente blanqueador y desinfectante de las soluciones acuosas de Cl_2 o sales hipoclorito.

Tabla 28.5 Oxiácidos de los halógenos y sus sales

Halógeno	Estado de oxidación	Ácido	Nombre	Estabilidad térmica de la fuerza del ácido	Sal de sodio	Nombre	Estabilidad térmica	Hidrólisis del anión
X = F, Cl, Br, I	+1	HXO	ácido hipohaloso		NaXO	hipohalito de sodio		
X = Cl, Br	+3	HXO_2	ácido haloso		$NaXO_2$	halito de sodio		
X = Cl, Br, I	+5	HXO_3	ácido hálico	Aumenta	$NaXO_4$	halato de sodio	Aumenta	Aumenta
X = F, Cl, Br, I	+7	HXO_4	ácido perhálico		$NaXO_4$	perhalato de sodio		
X = I solamente	+7	H_5XO_6	ácido ortoperyódico		Na_5IO_6	ortoperyodato de sodio		

El ácido perclórico es el más fuerte de todos los ácidos comunes respecto de la ionización. El ácido perclórico concentrado caliente es un agente oxidante muy fuerte que puede causar explosión en presencia de agentes reductores. El ácido perclórico diluido frío sólo es un agente oxidante débil.

Azufre, selenio y telurio

28.8 Estado en la naturaleza, propiedades y usos

Cada elemento del grupo 6A es menos electronegativo que su halógeno vecino. El oxígeno y el azufre son claramente no metálicos, pero el selenio lo es un poco. El telurio suele clasificarse como metaloide y forma cristales parecidos a los metálicos; su química es, en su mayoría, la de un no metal. El polonio es un metal. Los 29 isótopos del polonio son radiactivos.

Las irregularidades de las propiedades de los elementos en una familia dada aumentan hacia la parte media de la tabla periódica. Existen diferencias más pronunciadas en las propiedades de los elementos del grupo 6A que en las propiedades de los halógenos. Las propiedades de los elementos del *segundo periodo* suelen ser muy diferentes de las de los demás elementos de la familia a la que pertenecen, debido a que los elementos del segundo periodo no poseen orbitales *d* de baja energía. Por esta razón, las propiedades del oxígeno no se asemejan mucho a las de los demás elementos del grupo 6A (tabla 28.6). El número máximo de electrones que el oxígeno puede tener en su capa de valencia es de ocho. Los elementos más pesados del grupo 6A (S, Se, Te y Po) poseen orbitales *d* en su capa de valencia; uno o más de estos orbitales *d* puede acomodar más electrones para formar hasta seis enlaces. Por lo tanto, cada elemento del grupo 6A, salvo el O, puede formar enlaces covalentes hasta con otros seis átomos.

▶ Los orbitales *d* hacen su aparición hasta el tercer nivel de energía.

Azufre

El azufre constituye alrededor del 0.05% de la corteza terrestre. Es uno de los elementos que se conoce desde la antigüedad. Los egipcios lo usaron como pigmento amarillo y se quemaba en ciertas ceremonias religiosas debido al olor peculiar que produce; también se le menciona en la Biblia. Los alquimistas trataron de incorporar su "tinte amarillo" en otras sustancias para producir oro.

El azufre se encuentra en estado elemental, principalmente como moléculas de S_8, y en sulfuros metálicos como la galena, PbS; la pirita de hierro, FeS_2; y el cinabrio, HgS. En menor grado, se encuentra en sulfatos metálicos como la barita, $BaSO_4$, y el yeso, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, y en gases volcánicos como H_2S y SO_2.

El azufre se encuentra en mucha materia orgánica de origen natural, como el petróleo y la hulla. Su presencia en los combustibles fósiles causa problemas ambientales y de salud debido a que muchos compuestos que contienen azufre, al quemarse, producen dióxido de azufre, un contaminante atmosférico.

© Photodisc/Getty Images

Azufre nativo. El azufre elemental se deposita en las orillas de aguas termales y en géiseres. Esta formación circunda al Lago Esmeralda en el parque nacional de Yosemite.

Tabla 28.6 Algunas propiedades de los elementos del grupo 6A

Propiedad	O	S	Se	Te	Po
Estado físico (1 atm, 25 °C)	gas	sólido	sólido	sólido	sólido
Color	incoloro (azul muy pálido)	amarillo	gris-rojizo a negro	color latón, lustre metálico	—
Electrones más externos	$2s^2 2p^4$	$3s^2 3p^4$	$4s^2 4p^4$	$5s^2 5p^4$	$6s^2 6p^4$
Punto de fusión (1 atm, °C)	−218	112	217	450	254
Punto de ebullición (1 atm, °C)	−183	444	685	990	962
Electronegatividad	3.5	2.5	2.4	2.1	1.9
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1314	1000	941	869	812
Radio atómico (Å)	0.73	1.03	1.19	1.42	1.68
Radio iónico (2−) (Å)	1.26	1.70	1.84	2.07	—
Estados de oxidación comunes	comúnmente −2	−2, +2, +4, +6	−2, +2, +4, +6	−2, +2, +4, +6	−2, +6

Gran parte del azufre que se utiliza en Estados Unidos se recupera de los compuestos de azufre, el gas natural y el petróleo. Durante el refinamiento del petróleo, estos compuestos se reducen a ácido sulfhídrico, que luego se oxida a azufre en el horno de Claus.

$$8H_2S(g) + 4O_2(g) \longrightarrow S_8(\ell) + 8H_2O(g)$$

El azufre elemental se extrae de la costa del golfo de Estados Unidos mediante el **proceso Frasch** (figura 28.2). Casi todo se consume en la fabricación de ácido sulfúrico, H_2SO_4, el más importante de todos los productos químicos industriales. El azufre se emplea en la vulcanización del caucho y en la síntesis de muchos compuestos orgánicos importantes que contienen azufre.

En cada uno de los tres estados físicos, el azufre elemental existe en muchas formas. Las dos formas más estables del azufre, las modificaciones cristalinas rómbica (p. f. = 112 °C) y monoclínica (p. f. = 119 °C), se tratan de dos arreglos diferentes de moléculas de S_8. Estas moléculas son anillos plegados que contienen ocho átomos de azufre (figura 1.4) unidos todos por enlaces sencillos S—S. Arriba de 150 °C, el azufre se vuelve cada vez más viscoso y se oscurece ya que los anillos de S_8 se abren y forman cadenas más largas que se van enredando unas con otras. La viscosidad alcanza un máximo a 180 °C, punto en el cual el azufre es café oscuro. Arriba de 180 °C, el líquido se vuelve menos viscoso debido a que las cadenas se fragmentan en otras más cortas. A 444 °C, el azufre hierve para dar un vapor que se compone de moléculas de S_8, S_6, S_4 y S_2.

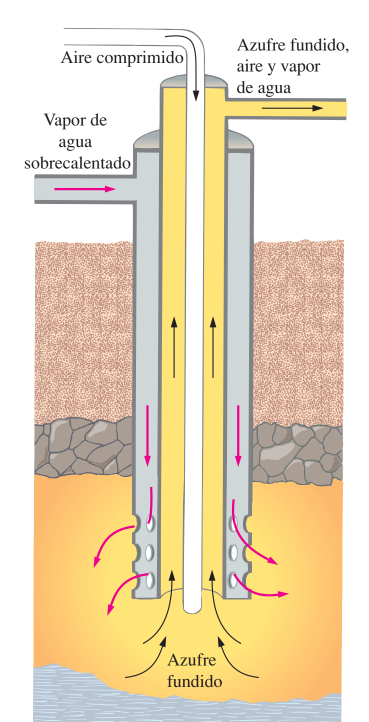


Figura 28.2 Proceso Frasch para la extracción de azufre. Se utilizan tres tubos concéntricos. A través del tubo más externo, se introduce agua aproximadamente a 170 °C a una presión de 7 kg/cm^2 (100 lb/pulg^2) para fundir el azufre. Por el tubo más interno se bombea aire comprimido caliente. El aire se mezcla con el azufre fundido formando una espuma, la cual asciende por el tercer tubo.

Selenio

El selenio es bastante escaso (9×10^{-6}% de la corteza terrestre). Se encuentra principalmente como impureza en los depósitos de azufre, sulfuros y sulfatos. Se obtiene a partir de los polvos de las chimeneas, que resultan del tostado de menas de sulfuro y del “lodo anódico” que se forma en la refinación electrolítica del cobre. Se utiliza para impartir un tinte rojo al vidrio. La forma alotrópica cristalina gris del selenio exhibe una conductividad eléctrica muy sensible a la luz y, por esta razón, se emplea en máquinas de fotocopiado y en celdas solares.

Telurio

El telurio es aún más escaso (2×10^{-7}% de la corteza terrestre) que el selenio. Se encuentra principalmente en menas de sulfuro, en especial con el sulfuro de cobre, y como telururo de oro y de plata. También se obtiene del “lodo anódico” de la refinación del cobre. El elemento forma cristales hexagonales brillantes, color latón de conductividad eléctrica baja. Se añade a ciertos metales, en particular al plomo, con el fin de acrecentar su resistencia eléctrica y mejorar su resistencia al calor, corrosión, al choque mecánico y al desgaste.

© Charles D. Winters

A El azufre cristalino amarillo se compone de anillos de S_8.

© Charles D. Winters

B Cuando el azufre fundido se calienta por arriba de 150 °C, se genera una forma amorfa del azufre llamada "azufre plástico". En este punto, los anillos de S_8 se abren y los fragmentos se unen para formar cadenas largas.

Diferentes alótropos del azufre.

28.9 Reacciones de los elementos del grupo 6A

En la tabla siguiente se resumen algunas reacciones de los elementos del grupo 6A.

▶ E representa un elemento del grupo 6A.

Ecuación general	Observaciones
$xE + yM \longrightarrow M_yE_x$	Con muchos metales
$zE + M_xE_y \longrightarrow M_xE_{y+z}$	En especial con S, Se
$E + H_2 \longrightarrow H_2E$	En forma decreciente en la serie O_2, S, Se, Te
$E + 3F_2 \longrightarrow EF_6$	Con S, Se, Te y exceso de F_2
$2E + Cl_2 \longrightarrow E_2Cl_2$	Con S, Se (el Te forma $TeCl_2$); también con Br_2
$E_2Cl_2 + Cl_2 \longrightarrow 2ECl_2$	Con S, Se; también con Br_2
$E + 2Cl_2 \longrightarrow ECl_4$	Con S, Se, Te y exceso de Cl_2; también con Br_2
$E + O_2 \longrightarrow EO_2$	Con S (con Se, se utiliza $O_2 + NO_2$)

28.10 Hidruros de los elementos del grupo 6A

Todos los elementos del grupo 6A forman compuestos covalentes del tipo H_2E (E = O, S, Se, Te, Po) en los cuales el estado de oxidación del elemento del grupo 6A es −2. El H_2O es un líquido esencial en la vida animal y vegetal. El H_2S, H_2Se y H_2Te son gases incoloros, nocivos y venenosos. Son aún más tóxicos que el HCN. La proteína del huevo contiene azufre, y en su descomposición se forma H_2S, el cual le imparte el olor a huevo podrido. El olor del H_2Se y H_2Te es aún peor. Su olor suele ser un buen aviso de la presencia de estos gases venenosos.

Tanto el punto de fusión como el punto de ebullición del agua superan con mucho a los que se esperan en comparación con los de los hidruros más pesados (figura 13.5). Ésta es una consecuencia del enlace por puente de hidrógeno en el hielo y agua líquida (consulte la sección 13.2) que resulta de la naturaleza dipolar fuerte de las moléculas de agua. La diferencia de electronegatividad entre el H y los demás elementos del grupo 6A es mucho menor que entre el H y el O, de modo que no se forman enlaces por puente de hidrógeno en el H_2S, H_2Se y H_2Te.

La solución acuosa del sulfuro, seleniuro y telururo de hidrógeno es ácida; la fuerza ácida aumenta conforme se desciende por el grupo: $H_2S < H_2Se < H_2Te$. Esta tendencia también se observó en el aumento de acidez en los haluros de hidrógeno. Las constantes de ionización ácida son

▶ El H_2S es un ácido más fuerte que el H_2O. Su solubilidad en agua es aproximadamente de 0.10 mol/L a 25 °C.

	H_2S	H_2Se	H_2Te
$H_2E \rightleftharpoons H^+ + HE^-$	K_{a1}: 1.0×10^{-7}	1.9×10^{-4}	2.3×10^{-3}
$HE^- \rightleftharpoons H^+ + E^{2-}$	K_{a2}: 1.0×10^{-19}	$\approx 10^{-11}$	$\approx 1.6 \times 10^{-11}$

▶ Aquí, E representa S, Se o Te.

28.11 Óxidos del grupo 6A

Aunque no son los únicos, los más importantes óxidos 6A son los dióxidos, que son los anhídridos ácidos de H_2SO_3, H_2SeO_3, H_2TeO_3; y los trióxidos, que son los anhídridos de H_2SO_4, H_2SeO_4, H_6TeO_6. Como ejemplos ilustrativos se considerarán el SO_2 y SO_3.

▶ **Estado de oxidación +4**

Fórmula	Nombre
H_2SO_3	ácido sulfuroso
H_2SeO_3	ácido selenoso
H_2TeO_3	ácido teluroso

Estado de oxidación +6

Fórmula	Nombre
H_2SO_4	ácido sulfúrico
H_2SeO_4	ácido selénico
H_6TeO_6	ácido telúrico

▶ Si se deja que el SO_2 y SO_3 escapen a la atmosfera, producen una lluvia muy ácida.

Dióxido de azufre, SO_2

El dióxido de azufre es un gas incoloro, venenoso y corrosivo con olor muy irritante. Aun en cantidades pequeñas, provoca tos e irritación en la nariz, garganta y pulmones. Es una molécula angular con geometría electrónica plana trigonal, hibridación *sp*2 del átomo de S y estabilización por resonancia.

El dióxido de azufre se forma en reacciones como las de combustión de combustibles fósiles que contienen azufre y el tostado de menas de sulfuro.

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$

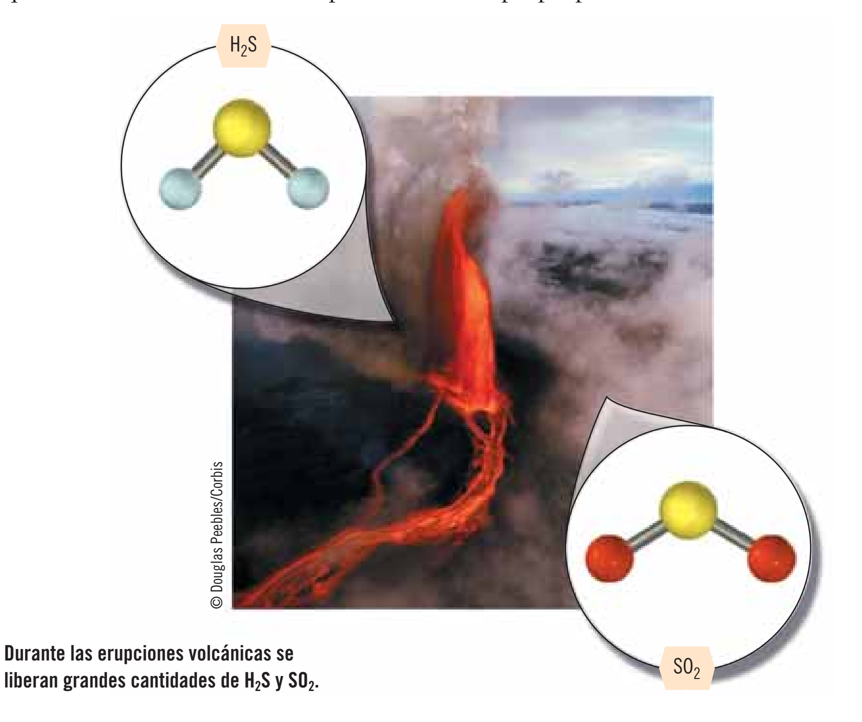
El SO_2 es un producto de desecho de estas actividades. En el pasado se liberaba a la atmosfera junto con algo de SO_3 que se formaba al reaccionar con O_2. Una práctica actual que causa menos daños ambientales es atrapar al SO_2 y SO_3 y usarlos para producir H_2SO_4. Algunos carbones contienen hasta el 5% de azufre y, por tal razón, tanto el SO_2 como el SO_3 están presentes en los gases de chimenea cuando se quema carbón. No se ha encontrado la manera de eliminar todo el SO_2 de los gases de chimenea de las centrales eléctricas. Una forma de eliminar la mayoría del SO_2 consiste en inyectar caliza, $CaCO_3$, dentro de la zona de combustión del horno. Aquí, el $CaCO_3$ se descompone en cal, CaO. Luego ésta se combina con el SO_2 para formar sulfito de calcio ($CaSO_3$), un sólido iónico que se colecta y se desecha como desperdicio sólido.

$$CaCO_3 \xrightarrow{\text{calor}} CaO + CO_2 \qquad \text{seguido por} \qquad CaO + SO_2 \longrightarrow CaSO_3$$

Este proceso recibe el nombre de depuración y una de sus desventajas es la formación de cantidades enormes de desechos sólidos ($CaSO_3$, CaO que no reaccionó y subproductos).

En la actualidad, en la industria de fundición se utiliza la oxidación catalítica para convertir SO_2 en SO_3. A continuación, el SO_3 se disuelve en agua para preparar soluciones de H_2SO_4 (hasta del 80% en masa). Los gases que contienen SO_2 se hacen pasar por una serie de condensadores cargados con catalizadores para acelerar la reacción. En ciertos casos, el H_2SO_4 impuro que se obtiene se usa en otras operaciones de la propia planta.

La rosa de la derecha se encuentra en una atmosfera de dióxido de azufre, SO_2. El SO_2 gaseoso y las soluciones acuosas de los iones HSO_3^- y SO_3^{2-} se utilizan como agentes blanqueadores. Se emplea un proceso similar para blanquear la pulpa de madera antes de convertirla en papel.



Durante las erupciones volcánicas se liberan grandes cantidades de H_2S y SO_2.

Trióxido de azufre, SO_3

El trióxido de azufre es un líquido que hierve a 44.8 °C. Es el anhídrido del H_2SO_4. Se forma en la reacción de SO_2 con O_2. La reacción es muy exotérmica pero generalmente muy lenta. En el **proceso** industrial **de contacto**, se cataliza con Pt esponjoso, SiO_2 u óxido de vanadio(V), V_2O_5, a temperatura elevada (400 a 700 °C).

$$2SO_2(g) + O_2(g) \xrightleftharpoons{\text{catalizador}} 2SO_3(g) \qquad \Delta H^0 = -197.6 \text{ kJ/mol} \qquad \Delta S^0 = -188 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$$

Esta temperatura elevada favorece al SO_2 y O_2 pero permite que la reacción proceda con mucha mayor rapidez, así que resulta ventajoso en términos económicos. A continuación, el SO_3 se retira de la mezcla de reacción gaseosa por solución en H_2SO_4 concentrado (95% de H_2SO_4 en masa) para dar ácidos polisulfúricos, principalmente ácido pirosulfúrico, $H_2S_2O_7$. Éste recibe el nombre de óleum, o ácido sulfúrico fumante. La adición de ácido sulfúrico fumante al agua produce H_2SO_4 comercial.

▶ El prefijo *piro-* significa "calor" o "fuego". El ácido pirosulfúrico también puede obtenerse por calentamiento de ácido sulfúrico concentrado, el cual da como resultado la eliminación de una molécula de agua por cada dos moléculas de ácido sulfúrico.

$$2H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7 + H_2O$$

$$SO_3 + H_2SO_4 \longrightarrow H_2S_2O_7 \qquad \text{y luego} \qquad H_2S_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2H_2SO_4$$

En presencia de ciertos catalizadores, el dióxido de azufre del aire contaminado reacciona rápidamente con el O_2 para formar SO_3. El material en partículas, o micropartículas suspendidas, como el NH_4NO_3 y S elemental, actúa como catalizador eficiente.

28.12 Oxiácidos del azufre

Ácido sulfuroso, H_2SO_3

El dióxido de azufre se disuelve con facilidad en agua para dar soluciones de ácido sulfuroso, H_2SO_3. El ácido no se ha separado en forma anhidra y se le considera como SO_2 hidratado.

$$H_2O + SO_2 \rightleftharpoons H_2SO_3$$

En agua, el ácido se ioniza en dos etapas

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons H^+ + HSO_3^- \qquad K_{a1} = 1.2 \times 10^{-2}$$

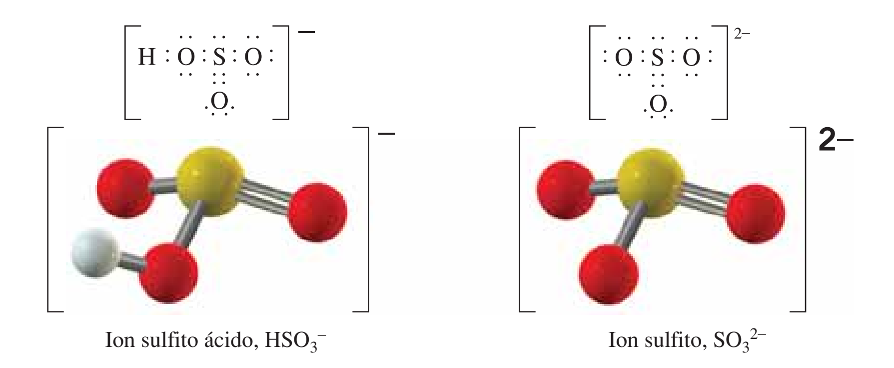
$$HSO_3^- \rightleftharpoons H^+ + SO_3^{2-} \qquad K_{a2} = 6.2 \times 10^{-8}$$

Cuando se burbujea SO_2 en exceso en NaOH acuoso, se produce sulfito ácido de sodio. Esta sal ácida puede neutralizarse con más NaOH o Na_2CO_3 para dar sulfito de sodio.

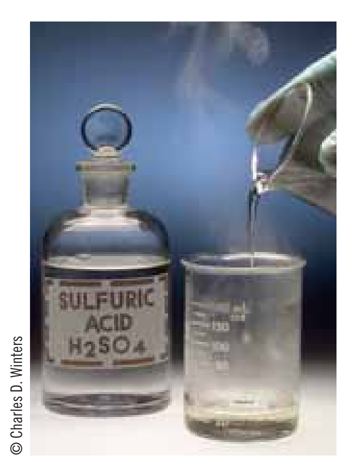
$$NaOH + H_2SO_3 \longrightarrow NaHSO_3 + H_2O$$

$$NaOH + NaHSO_3 \longrightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Como lo prevé la teoría RPECV, el ion sulfito es piramidal y tiene geometría electrónica tetraédrica.



Ion sulfito ácido, HSO_3^- Ion sulfito, SO_3^{2-}



© Charles D. Winters

Cuando se vacía H_2SO_4 concentrado en un volumen igual de H_2O se libera mucho calor, el suficiente para que la temperatura de la solución resultante aumente 100 °C.

Ácido sulfúrico, H_2SO_4

Más de 150 millones de toneladas de ácido sulfúrico se fabrican por año en todo el mundo. El proceso de contacto se emplea en la obtención industrial de la mayoría del ácido sulfúrico. La solución que se vende en el comercio como "ácido sulfúrico concentrado" contiene del 96 al 98% en masa de H_2SO_4 y se encuentra cerca de H_2SO_4 18 M.

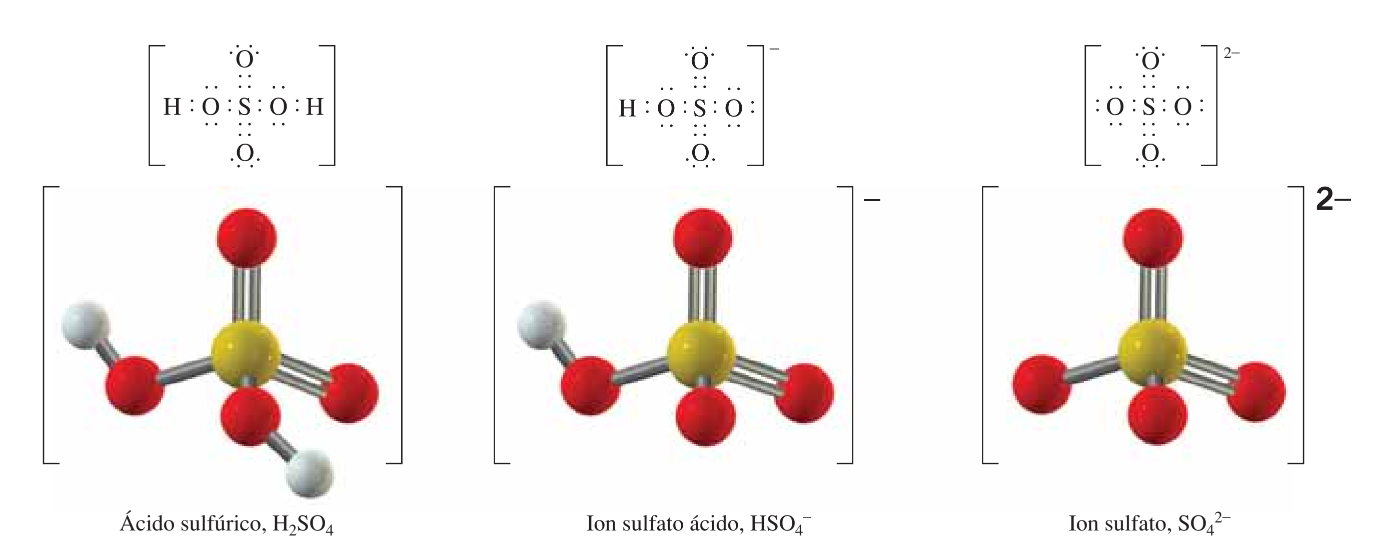
El H_2SO_4 puro es un líquido oleoso incoloro que congela a 10.4 °C y hierve de 290 a 317 °C mientras se está descomponiendo de manera parcial en SO_3 y agua. Existe cierta porción de enlaces por puente de hidrógeno en H_2SO_4 sólido y líquido.

Cuando se diluye el ácido sulfúrico concentrado, se desprende una cantidad enorme de calor. Esto ilustra la gran afinidad del H_2SO_4 por el agua. Es común que el H_2SO_4 se utilice como deshidratante. La dilución siempre debe realizarse agregando el ácido al agua para evitar salpicaduras de ácido.

En su primera etapa de ionización en agua, el ácido sulfúrico se comporta como ácido fuerte. La segunda ionización tiene lugar en menor grado (consulte el ejemplo 18.18).

$$H_2SO_4 \rightleftharpoons H^+ + HSO_4^- \qquad K_{a1} = \text{muy grande}$$

$$HSO_4^- \rightleftharpoons H^+ + SO_4^{2-} \qquad K_{a2} = 1.2 \times 10^{-2}$$



Ácido sulfúrico, H_2SO_4 Ion sulfato ácido, HSO_4^- Ion sulfato, SO_4^{2-}

Nitrógeno y fósforo

Los elementos del grupo 5A proporcionan una ilustración notable de las tendencias verticales de las propiedades metálicas. En esta familia, el nitrógeno y el fósforo son no metales, el arsénico es predominantemente no metálico, el antimonio es más metálico y el bismuto es definitivamente metálico. Las propiedades de los elementos del grupo 5A se muestran en la tabla 28.7.

Los estados de oxidación de los elementos del grupo 5A van desde −3 hasta +5; se favorecen los estados de oxidación impares. Los elementos 5A forman muy pocos iones monoatómicos. El N y el P forman iones con carga de 3−, como en el Mg_3N_2 y el Ca_3P_2.

Todos los elementos del grupo 5A exhiben el estado de oxidación de −3 en compuestos covalentes como el NH_3 y PH_3. El estado de oxidación de +5 sólo se encuentra en compuestos covalentes como el pentafluoruro de fósforo, PF_5; el ácido nítrico, HNO_3; y el ácido fosfórico, H_3PO_4; y en iones poliatómicos como el NO_3^- y PO_4^{3-}. Cada elemento del grupo 5A exhibe el estado de oxidación +3 en uno de sus óxidos, por ejemplo, N_2O_3 y P_4O_6; estos son los anhídridos ácidos del ácido nitroso, HNO_2, y ácido fosforoso, H_3PO_3; ambos son ácidos débiles. Ningún otro elemento exhibe más estados de oxidación que el nitrógeno (tabla 28.8).

Tabla 28.7 Propiedades de los elementos del grupo 5A

Propiedad	N	P	As	Sb	Bi
Estado físico (1 atm, 25 °C)	gas	sólido	sólido	sólido	sólido
Color	incoloro	rojo, blanco, negro	amarillo, gris	amarillo, gris	gris
Electrones más externos	$2s^22p^3$	$3s^23p^3$	$4s^24p^3$	$5s^25p^3$	$6s^26p^3$
Punto de fusión (°C)	−210	44 (blanco)	813 (gris, 28 atm)*	631 (gris)	271
Punto de ebullición (°C)	−196	280 (blanco)	sublima 613	1750	1560
Radio atómico (Å)	0.75	1.10	1.20	1.40	1.50
Electronegatividad	3.0	2.1	2.1	1.9	1.8
Primera energía de ionización (kJ/mol)	1402	1012	947	834	703
Estados de oxidación	−3 a +5	−3 a +5	−3 a +5	−3 a +5	−3 a +5

*Sublima a presión baja.

Tabla 28.8 Estados de oxidación del nitrógeno con ejemplos

−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5
NH_3 amoniaco	N_2H_4 hidracina	NH_2OH hidroxilamina	N_2 nitrógeno	N_2O óxido de dinitrógeno	NO óxido de nitrógeno	N_2O_3 trióxido de dinitrógeno	NO_2 dióxido de nitrógeno	N_2O_5 pentóxido de dinitrógeno
NH_4^+ ion amonio		NH_2Cl cloramina		$H_2N_2O_2$ ácido hiponitroso		HNO_2 ácido nitroso	N_2O_4 tetróxido de dinitrógeno	HNO_3 ácido nítrico
NH_2^- ion amida						NO_2^- ion nitrito		NO_3^- ion nitrato

28.13 Estado del nitrógeno en la naturaleza

El nitrógeno, N_2, es un gas incoloro, inodoro e insípido que constituye alrededor del 75% en masa y el 78% en volumen de la atmosfera. Los compuestos de nitrógeno constituyen sólo una mínima porción de la corteza terrestre; sin embargo, toda la materia viva contiene nitrógeno. Los principales depósitos naturales inorgánicos de nitrógeno están muy localizados. Estos depósitos se componen principalmente de KNO_3 y $NaNO_3$. Casi todo el nitrato de sodio se extrae de minas en Chile.

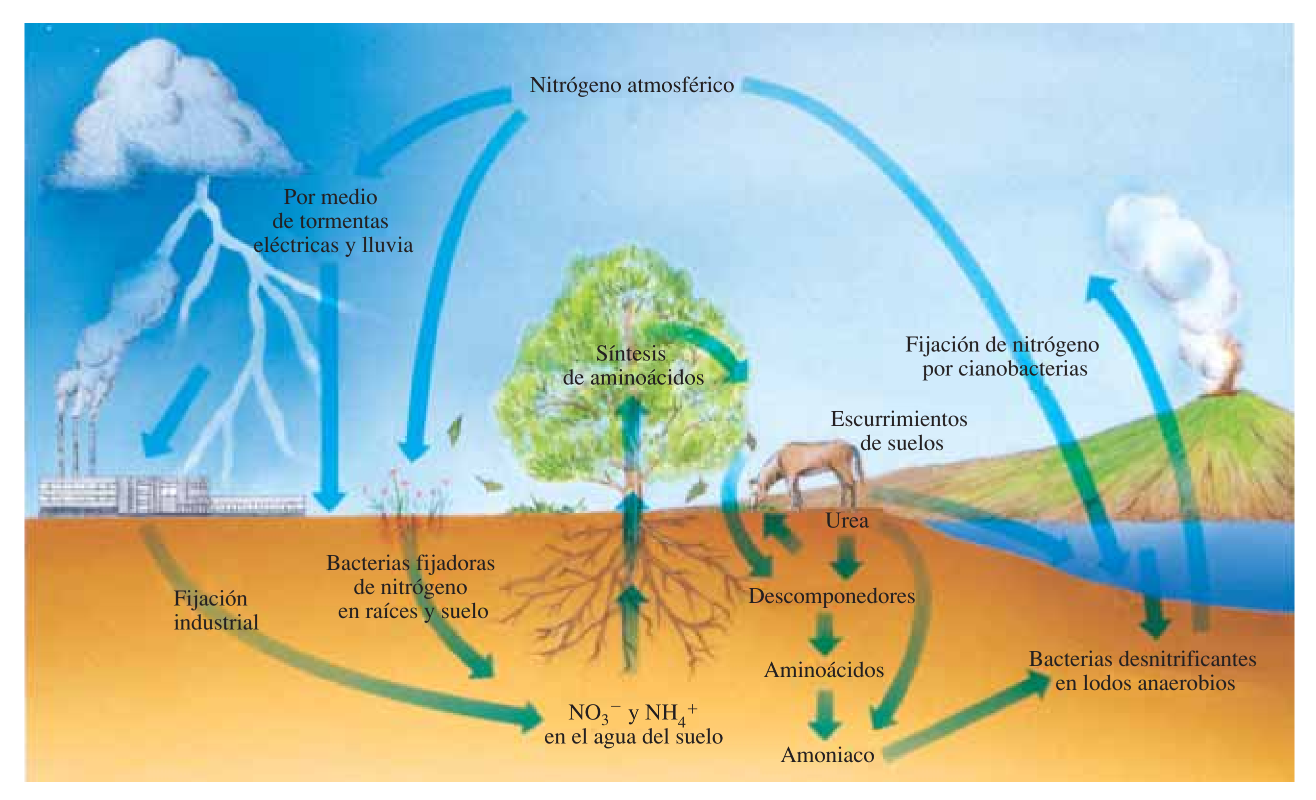
▶ Cada proteína contiene nitrógeno en cada una de sus unidades fundamentales de aminoácidos.

La abundancia extrema del N_2 en la atmosfera y la abundancia relativamente baja de compuestos de nitrógeno en otras partes de nuestro mundo se debe a que las moléculas de N_2 son químicamente inertes. Esto es consecuencia de la energía de enlace muy grande del enlace $N{\equiv}N$ (945 kJ/mol).

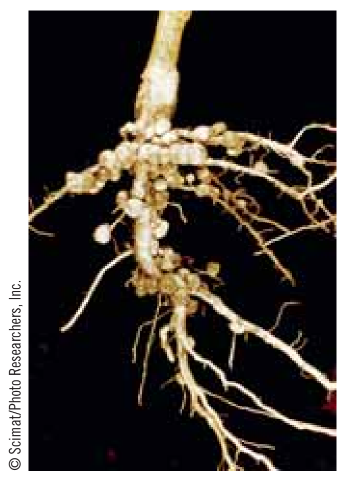
▶ El nitrógeno se comercializa en cilindros de gas comprimido. El punto de ebullición del N_2 es de −195.8 °C (−320 °F). El N_2 se obtiene por destilación fraccionada del aire líquido.

Aunque las moléculas de N_2 son relativamente poco reactivas, la naturaleza proporciona los mecanismos mediante los cuales los átomos de N se incorporan a proteínas, ácidos nucleicos y otros compuestos nitrogenados. El **ciclo del nitrógeno** es una serie compleja de reacciones por las cuales el nitrógeno se recicla de manera lenta pero continua en la atmosfera (nuestro depósito de nitrógeno), la litosfera (tierra) y la hidrosfera (agua).

Cuando las moléculas de N_2 y O_2 chocan cerca de un relámpago, pueden absorber energía eléctrica suficiente para dar moléculas de NO. La molécula de NO es muy reactiva, ya que tiene un electrón desapareado. El NO reacciona fácilmente con el O_2 para formar dióxido de nitrógeno, NO_2. La mayor parte del NO_2 se disuelve en el agua de lluvia y es arrastrado a la superficie terrestre. Las enzimas de las bacterias reducen al nitrógeno en una serie de reacciones en las que se producen aminoácidos y proteínas. A continuación, las plantas los consumen y los animales los ingieren y metabolizan. Los productos metabólicos se excretan en forma de compuestos nitrogenados como la urea, $(NH_2)_2CO$, y sales de amonio como el $NaNH_4HPO_4$. Estos compuestos también pueden convertirse por medios enzimáticos en amoniaco, NH_3, y aminoácidos.



Representación esquemática del ciclo del nitrógeno.



Nódulos en las raíces de la soja.

El nitrógeno se convierte de manera directa en NH_3 por otra ruta. Los miembros de un tipo de plantas llamadas leguminosas (entre ellas la soja, la alfalfa y el trébol) tienen nódulos en su raíz. En el interior de los nódulos viven bacterias que producen una enzima que recibe el nombre de nitrogenasa. Estas bacterias extraen N_2 directamente del aire atrapado en el suelo y lo convierten en NH_3. La capacidad de la nitrogenasa para catalizar esta conversión, llamada *fijación de nitrógeno*, a temperatura y presión ordinarias, y con una eficiencia muy alta tiene maravillados a los científicos; quienes necesitan recurrir a condiciones muy extremas y costosas para producir NH_3 a partir de nitrógeno e hidrógeno (consulte el proceso de Haber, sección 17.7).

El amoniaco es la fuente de nitrógeno de muchos fertilizantes. Por desgracia, en la naturaleza no se produce amoniaco ni compuestos nutrientes de plantas relacionados con rapidez suficiente para proveer un suministro alimentario adecuado a la población mundial creciente. Los fertilizantes sintéticos comerciales han ayudado a atenuar este problema. Sin embargo, el costo de la energía que se necesita para producirlos es muy elevado.

28.14 Compuestos hidrogenados del nitrógeno

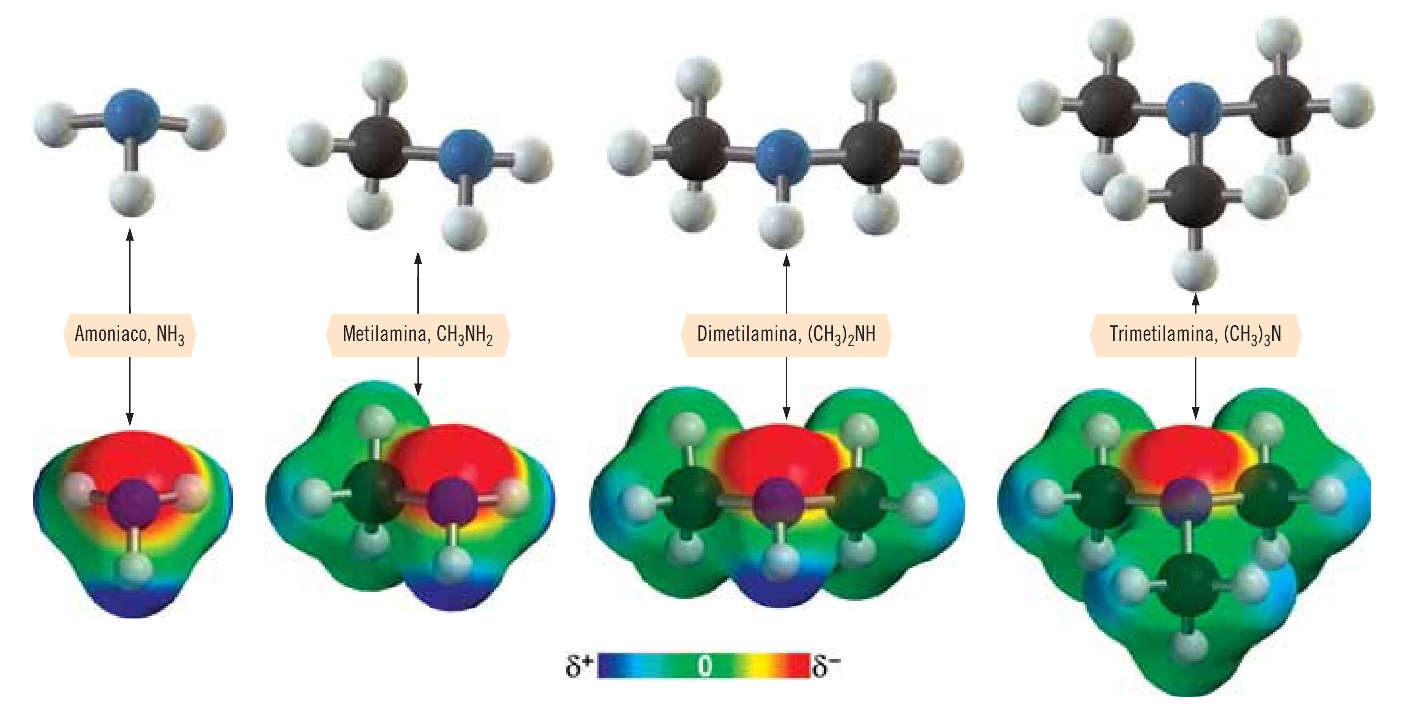
Ya se describió el amoniaco y algunas de sus reacciones (consulte las secciones 17.7 y 18.4).

El amoniaco *líquido* (p. e. = −33.4 °C) se emplea como solvente en ciertas reacciones químicas. Al igual que en el H_2O, las moléculas de NH_3 también forman enlaces por puente de hidrógeno; sin embargo, el NH_3 es un solvente bastante más básico. En su *autoionización* débil, se produce el ion amonio, NH_4^+, y ion amida, NH_2^-. En esto se asemeja al agua, la cual se autoioniza para dar algunos iones H_3O^+ y OH^-.

$$\underset{\text{base}_2}{NH_3(\ell)} + \underset{\text{ácido}_1}{NH_3(\ell)} \rightleftharpoons \underset{\text{ácido}_2}{NH_4^+} + \underset{\text{base}_1}{NH_2^-} \qquad K = 10^{-35}$$

Se conocen muchas sales de amonio, la mayoría muy solubles en agua. Estas sales pueden prepararse mediante reacciones del amoniaco con ácidos. En la reacción con ácido nítrico se forma nitrato de amonio.

$$NH_3(ac) + [H^+(ac) + NO_3^-(ac)] \longrightarrow [NH_4^+ + NO_3^-(ac)] \qquad \text{nitrato de amonio}$$



Las **aminas** son compuestos orgánicos que tienen relación estructural con el amoniaco. Se puede considerar que resultan de la sustitución de uno o más hidrógenos del NH_3 con grupos orgánicos (consulte las secciones 18.4 y 23.12). En la figura de arriba se exponen una serie de ejemplos en los que los átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos metilo (CH_3). En todos estos compuestos el N tiene hibridación sp^{3-}. Todas las aminas son bases débiles debido a la presencia del par de electrones no compartido del N.

28.15 Óxidos de nitrógeno

El nitrógeno forma varios óxidos y en ellos exhibe estados de oxidación positivos de 1 a 5 (consulte la tabla 28.8). La energía libre de formación de todos los óxidos es positiva debido a la energía de disociación elevada de las moléculas de N_2 y O_2. Todos los óxidos son gases, salvo el N_2O_5, un sólido que se funde a 30.0 °C.

Óxido de dinitrógeno (estado de oxidación +1)

El nitrato de amonio fundido experimenta autooxidación-reducción (dismutación) de 170 a 260 °C para producir óxido de dinitrógeno, también llamado óxido nitroso.

▶ Algunos dentistas utilizan N_2O por sus propiedades como anestésico moderado. También recibe el nombre de gas hilarante debido a sus efectos laterales.

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3(\ell) \xrightarrow{\text{calor}} \overset{+1}{N_2}O(g) + 2H_2O(g) + \text{calor}$$

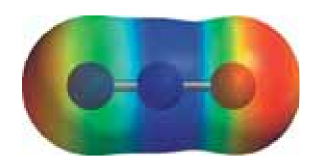
A temperaturas más altas, ocurren explosiones en las que se produce N_2, O_2 y H_2O.

$$2NH_4NO_3(\ell) \xrightarrow{\text{calor}} 2N_2(g) + O_2(g) + 4H_2O(g) + \text{calor}$$

El óxido de dinitrógeno mantiene la combustión debido a que se forma O_2 cuando se calienta.

$$2N_2O(g) \xrightarrow{\text{calor}} 2N_2(g) + O_2(g) + \text{calor}$$

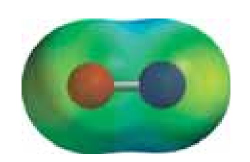
La molécula es lineal, pero asimétrica, con un momento dipolar de 0.17 D.



Óxido de dinitrógeno u óxido nitroso, N_2O, p. f. = −90.8 °C, p. e. = −88.8 °C.

Óxido de nitrógeno (estado de oxidación +2)

La primera etapa del proceso Ostwald (sección 28.16), donde se produce HNO_3 a partir de NH_3, se usa para la preparación comercial del óxido de nitrógeno, NO.



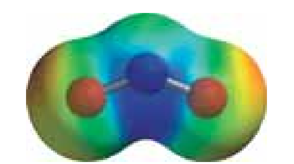
Óxido de nitrógeno u óxido nítrico, NO, p. f. = −163.6 °C, p. e. = −151.8 °C, longitud de enlace (1.15 Å) intermedia entre N ═ O (1.06 Å) y N ═ O (1.20 Å).

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[\text{calor}]{\text{catalizador}} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

En condiciones ordinarias, el NO es escaso en la naturaleza. Este óxido se forma por reacción directa de N_2 y O_2 en las tormentas eléctricas.

El NO es un gas incoloro que se condensa a = −152 °C como un líquido azul. El NO gaseoso es paramagnético y tiene un electrón desapareado por molécula.

$$:\dot{N}{=}\ddot{O}: \longleftrightarrow :\ddot{N}{=}\dot{O}:$$



Dióxido de nitrógeno, NO_2, p. f. = −11.20 °C, un electrón desapareado, longitud de enlace 1.197 Å; gas café.

Este electrón desapareado hace que el óxido nítrico sea muy reactivo. Las moléculas que tienen electrones desapareados se llaman *radicales*. El NO reacciona con O_2 para formar NO_2, un gas corrosivo café.

$$2NO(g) + O_2(g) \longrightarrow 2NO_2(g) + \text{calor}$$

En años recientes, los investigadores han observado que en concentraciones muy bajas, el NO desempeña funciones importantes en procesos fisiológicos diversos no sólo en humanos, sino también en animales como percebes, pollos, truchas y moscas de la fruta. Hace poco se encontró que el NO interviene en la transmisión de señales en los nervios, coagulación de sangre, control local del flujo sanguíneo, la capacidad del sistema inmune para matar células de tumores y bacterias, y posiblemente en procesos de la memoria.

Dióxido de nitrógeno y tetróxido de dinitrógeno (estado de oxidación +4)

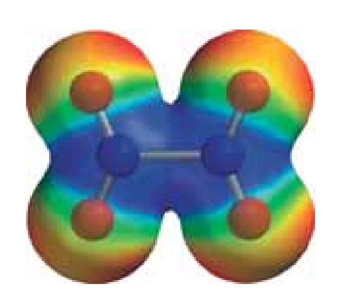
El dióxido de nitrógeno se forma en la reacción del NO con O_2. En el laboratorio, se prepara por calentamiento de nitratos de metales pesados.

$$2Pb(NO_3)_2(s) \xrightarrow{\text{calor}} 2PbO(s) + 4NO_2(g) + O_2(g)$$

La molécula de NO_2 es angular y se representa por medio de estructuras de resonancia.

$$O{=}\dot{N}{-}O \longleftrightarrow O{-}\dot{N}{=}O$$

dióxido de nitrógeno



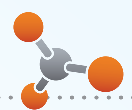
Tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4, p. e. = 21.2 °C, sin electrones desapareados, longitud de enlace N — N 1.64 Å, longitud de enlace N — O 1.17 Å, ángulo de enlace O — N — O 126°.

Como cada molécula de NO_2 tiene un electrón desapareado, el NO_2 se dimeriza con facilidad para formar moléculas diamagnéticas incoloras de tetróxido de dinitrógeno, N_2O_4, a baja temperatura.

$$\underset{\text{café}}{2NO_2(g)} \rightleftharpoons \underset{\text{incoloro}}{N_2O_4(g)} \qquad \Delta H^0 = -57.2 \text{ kJ/mol de rxn}$$

La molécula de N_2O_4 también se representa mediante estructuras de resonancia.

$$(O{=})(O{-})N{-}N(O{=})(O{-}) \longleftrightarrow \cdots \longleftrightarrow \cdots \longleftrightarrow \cdots$$



QUÍMICA APLICADA

Óxidos de nitrógeno y esmog fotoquímico

Los óxidos de nitrógeno se producen en la atmosfera mediante procesos naturales. La actividad humana sólo aporta alrededor del 10% de todos los óxidos de nitrógeno (en conjunto, NO_x) presentes en la atmosfera. Sin embargo, la contribución humana tiene lugar de manera primordial en áreas urbanas, donde los óxidos pueden estar presentes en concentraciones cien veces mayores que en las áreas rurales.

De la misma manera en que se produce NO por medios naturales mediante la reacción de N_2 con O_2 en tormentas eléctricas, también se genera por la misma reacción por la temperatura elevada de las máquinas de combustión interna y los hornos.

$$N_2(g) + O_2(g) \rightleftharpoons 2NO(g) \qquad \Delta H^0 = +180 \text{ kJ/mol de rxn}$$

A temperatura ordinaria, la reacción no ocurre en grado significativo. Como es endotérmica, se ve favorecida a temperatura elevada. Aun en las máquinas de combustión interna y en los hornos, el equilibrio está muy desplazado a la izquierda, de modo que sólo se forman y liberan a la atmosfera cantidades pequeñas de NO. No obstante, aun en concentraciones bajas, los óxidos de nitrógeno provocan serios problemas.

Los radicales de NO reaccionan con O_2 para formar radicales NO_2. Tanto el NO como el NO_2 son muy reactivos y causan un daño considerable a plantas y animales. El NO_2 reacciona con el H_2O del aire para dar gotitas corrosivas de HNO_3 (ácido nítrico) y más NO.

$$3\overset{+4}{N}O_2 + H_2O \longrightarrow \overset{+2}{N}O + 2H\overset{+5}{N}O_3$$

El agua de lluvia puede arrastrar al HNO_3 (lluvia ácida), o bien el HNO_3 puede reaccionar con trazas de NH_3 del aire para formar NH_4NO_3 sólido, un contaminante *particulado*.

$$HNO_3 + NH_3 \longrightarrow NH_4NO_3$$

Esta situación tiene lugar en todas las áreas urbanas. No obstante, el problema se agrava en climas calientes y secos, los cuales son favorables a las reacciones inducidas por la luz (reacciones fotoquímicas). En estas reacciones, la radiación ultravioleta (UV) solar produce oxidantes dañinos. Las nieblas cafés que suelen flotar sobre ciudades como Los Ángeles, Denver y la Ciudad de México se deben a la presencia del gas café NO_2. Los problemas comienzan en horas pico matutinas, cuando se libera NO al aire. El NO se combina con el O_2 para formar NO_2. A continuación, a medida que el sol se va elevando en el cielo, el NO_2 absorbe radiación UV y se fragmenta en radicales NO y oxígeno.

$$NO_2 \xrightarrow{UV} NO + O$$

Los radicales O en extremo reactivos se combinan con O_2 para formar O_3 (ozono).

$$O + O_2 \longrightarrow O_3$$

El ozono es un agente oxidante fuerte que daña el caucho, materiales plásticos y toda la vida animal y vegetal. También reacciona con los hidrocarburos que salen del escape de los automóviles y la gasolina que se evapora para formar contaminantes orgánicos secundarios como aldehídos y cetonas (consulte la sección 23.11). Los **nitratos de peroxiacilo** (**NPA**), tal vez los peores contaminantes secundarios, son oxidantes fotoquímicos particularmente dañinos que causan mucha irritación en los ojos y garganta.

$$\underbrace{R-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}}_{\text{acilo}}-\overbrace{O-O}^{\text{peroxi}}-N\langle{}^{O}_{O} \qquad R = \text{cadena o anillo de hidrocarburo}$$

(nitrato: $-N\langle{}^{O}_{O}$)

Los convertidores catalíticos del sistema de escape de los automóviles reducen las emisiones de óxidos de nitrógeno.

© NASA

El esmog fotoquímico forma una niebla sobre las áreas urbanas o industriales; su severidad depende de las condiciones climáticas.

28.16 Algunos oxiácidos de nitrógeno y sus sales

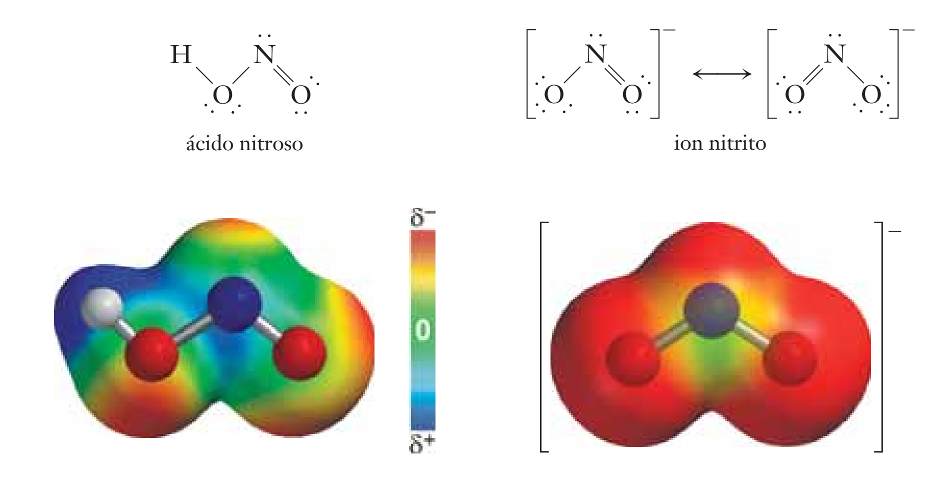
▶ El nitrógeno también forma ácido hiponitroso, $H_2N_2O_2$, en el cual el N está en el estado de oxidación +1, así como sales hiponitrito como $Na_2N_2O_2$.

Los principales oxiácidos de nitrógeno son el ácido nitroso, HNO_2, y el ácido nítrico, HNO_3.

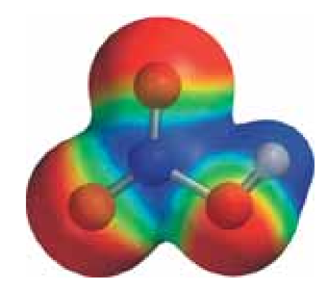
Ácido nitroso (estado de oxidación +3)

El ácido nitroso, HNO_2, es inestable y no puede aislarse en forma pura. Éste se prepara como solución azul pálido cuando el H_2SO_4 reacciona con nitrito de sodio acuoso en frío. El ácido nitroso es un ácido débil ($K_a = 4.5 \times 10^{-4}$). Actúa como agente oxidante frente a agentes reductores fuertes y como agente reductor frente a agentes oxidantes muy fuertes.

A continuación aparece la fórmula de Lewis del ácido nitroso y del ion nitrito.



Ácido nítrico (estado de oxidación +5)



Ácido nítrico, HNO_3, p. f. = −42 °C, p. e. = 83 °C; longitudes de enlace N—O (terminal) 1.22 Å, N—OH 1.41 Å.

El ácido nítrico puro, HNO_3, es un líquido incoloro que hierve a 83 °C. El calor o la luz causan su descomposición en NO_2, O_2 y H_2O. La presencia de NO_2 en HNO_3 acuoso parcialmente descompuesto da una tonalidad amarilla o café a la solución. La estructura de Lewis del ácido nítrico es

$$H-\ddot{O}-N\begin{matrix}\nearrow\!\!=\ddot{O}: \\ \searrow :\ddot{O}: \end{matrix} \longleftrightarrow H-\ddot{O}-N\begin{matrix}\nearrow :\ddot{O}: \\ \searrow\!\!=\ddot{O}: \end{matrix}$$

En la industria, el HNO_3 se obtiene mediante el **proceso Ostwald**. A temperatura elevada, el NH_3 se convierte por medios catalíticos en NO, el cual se deja enfriar y luego se oxida con aire para producir NO_2. El dióxido de nitrógeno reacciona con agua para dar HNO_3 y algo de NO. El NO que se produce en la tercera etapa se recicla a la segunda etapa. En Estados Unidos se fabricaron más de 8 millones de toneladas en 2010.

$$4NH_3(g) + 5O_2(g) \xrightarrow[1000\ °C]{Pt} 4NO(g) + 6H_2O(g)$$

$$2NO(g) + O_2(g) \xrightarrow{\text{enfriamiento}} 2NO_2(g)$$

$$3NO_2(g) + H_2O(\ell) \longrightarrow 2[H^+ + NO_3^-] + \boxed{NO(g)}$$

reciclado

© Cengage Learning/Charles D. Winters

El cobre reacciona con ácido nítrico concentrado. El gas rojo naranja que se produce es NO_2.

El ácido nítrico es muy soluble en agua (≈16 mol/L). Es un ácido fuerte y un agente oxidante fuerte.

A

B

El ácido nítrico, HNO_3, reacciona con los materiales que contienen proteínas como esta pluma y los mancha de amarillo. Tal vez alguna ocasión le haya salpicado una gota de ácido nítrico en la piel y pudo observar que se le puso amarilla.

$NaNO_2$ y $NaNO^3$ como aditivos de alimentos

El color café de la carne "vieja" es el resultado de la oxidación de la sangre y causa el rechazo de los consumidores. Para retardar esta oxidación y evitar el crecimiento de la bacteria del botulismo, se agregan nitritos y nitratos a los alimentos. Los iones nitrato, NO_3^-, se reducen a iones NO_2^-, los cuales entonces se convierten en NO. A su vez, el NO reacciona con la forma oxidada café del grupo hemo de la sangre. Esta reacción conserva roja la carne por más tiempo. Sin embargo, han surgido controversias en cuanto a la posibilidad de que los nitritos se combinen con las aminas en las condiciones ácidas del estómago y produzcan *nitrosoaminas* carcinógenas.

$$R'R\text{N}{-}\text{N}{=}\text{O}$$

R′, R — grupo amina; N=O — grupo nitroso

(R y R′ = grupos orgánicos)

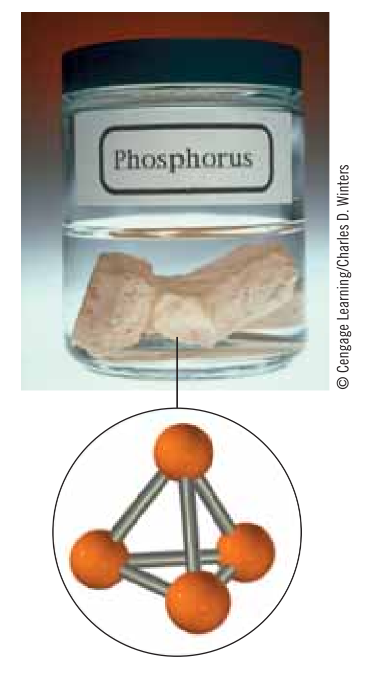
28.17 Fósforo

El fósforo siempre se encuentra combinado en la naturaleza. El fósforo está presente en todos los organismos vivos como organofosfatos y en los fosfatos de calcio como la hidroxiapatita, $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, y la fluorapatita, $Ca_5(PO_4)_3F$, en huesos y dientes. También se encuentra en estos y otros compuestos relacionados en minerales fosfato, los cuales se explotan principalmente en Florida y el norte de África.

En la industria, el elemento se obtiene a partir de minerales fosfato, los cuales se calientan de 1200 a 1500 °C en un horno de arco eléctrico con arena (SiO_2) y coque.

$$\underset{\text{fosfato de calcio (roca fosfórica)}}{2Ca_3(PO_4)_2} + 6SiO_2 + 10C \xrightarrow{\text{calor}} \underset{\text{silicato de calcio (escoria)}}{6CaSiO_3} + 10CO + P_4$$

El fósforo vaporizado se condensa como sólido blanco (p. f. = 44.2 °C, p. e. = 280.3 °C) bajo agua para evitar la oxidación. Aun bajo el H_2O, el fósforo blanco se convierte lentamente en fósforo rojo, un alótropo más estable (p. f. = 597 °C, sublima a 431 °C). El fósforo rojo y el sesquisulfuro de fósforo, P_4S_3, se usan en cerillos. Estos no se queman de manera espontánea, pero sí se prenden con facilidad cuando se calientan por fricción. Tanto el fósforo blanco como el rojo son insolubles en agua.



El fósforo blanco reacciona con el aire, por eso se almacena bajo agua. Se compone de moléculas tetraédricas de P_4.

© Cengage Learning/Charles Steele

La cabeza de los cerillos "integrales" contiene sesquisulfuro de fósforo y fósforo rojo. La fricción convierte la energía cinética en calor, el cual inicia una reacción espontánea.

$$P_4S_3(s) + 8O_2(g) \longrightarrow P_4O_{10}(s) + 3SO_2(g)$$

© Cengage Learning/Charles Steele

Fertilizante superfosfato

El uso más extenso del fósforo se da como fertilizantes. El fósforo es un nutriente esencial y el ciclo natural del fósforo es muy lento debido a la baja solubilidad que tienen la mayoría de los fosfatos naturales. Por lo tanto, los fertilizantes fosfato son esenciales. Para incrementar la solubilidad de los fosfatos naturales, estos se tratan con H_2SO_4 para dar el "superfosfato de cal", una mezcla de dos sales. Este sólido se pulveriza y se aplica en forma de polvo.

$$\underset{\text{roca fosfórica}}{Ca_3(PO_4)_2} + 2H_2SO_4 + 4H_2O \xrightarrow{\text{evaporación}} \underbrace{[\underset{\substack{\text{dihidrógeno}\\\text{fosfato}\\\text{de calcio}}}{Ca(H_2PO_4)_2} + 2(\underset{\substack{\text{sulfato}\\\text{de calcio}\\\text{dihidratado}}}{CaSO_4 \cdot 2H_2O})]}_{\text{superfosfato de cal}}$$

Esta reacción representa el uso más popular del ácido sulfúrico, el producto químico industrial que se fabrica en mayor cantidad en los Estados Unidos.

Silicio

El silicio es un metaloide brillante, azul grisáceo, quebradizo y con alto punto de fusión. Tiene el aspecto de un metal, pero su comportamiento químico es más como no metal. En la corteza terrestre, sólo se ve superado en abundancia por el oxígeno, y cerca del 87% se encuentra en forma de sílice (SiO_2) y sus derivados, los minerales silicato. La corteza terrestre se compone del 26% de Si, en comparación con el 49.5% de O. El silicio no se encuentra libre en la naturaleza. El silicio puro cristaliza en una estructura tipo diamante, pero el empaquetamiento de los átomos de Si es menos compacto que el de los átomos de C. Su densidad es de 2.4 g/cm^3 en comparación con la del diamante que es de 3.51 g/cm^3.

Cortesía del Departamento de Energía de los EUA

El silicio puro se emplea en las celdas solares para colectar la energía solar.

28.18 Silicio y silicatos

El silicio elemental suele prepararse por reducción de sílice (arena) con coque a temperatura elevada. El SiO_2 en exceso evita que se forme carburo de silicio.

$$SiO_2(s, \text{exceso}) + 2C(s) \xrightarrow{\text{calor}} Si(s) + 2CO(g)$$

La reducción de una mezcla de silicio y óxidos de hierro con coque produce una aleación de hierro y silicio llamada *ferrosilicio*. Éste se emplea en la fabricación de aleaciones de acero resistentes a los ácidos, como el "durirón", y en la "desoxidación" del acero. En la fabricación de aviones, las aleaciones de aluminio se refuerzan con silicio.

El silicio elemental se emplea para fabricar polímeros de silicona. Sus propiedades como semiconductor (consulte la sección 13.17) se aprovechan en la producción de transistores y celdas solares.

Hay varias diferencias químicas sobresalientes entre el silicio y el carbono. 1) El silicio no forma enlaces dobles estables porque los átomos de Si son mucho más grandes que los átomos de C; esto tiene como consecuencia que los enlaces Si — Si sean demasiado largos para permitir un enlace π efectivo. 2) No forma enlaces Si — Si muy estables a menos que los átomos de silicio estén unidos a elementos muy electronegativos. 3) Tiene orbitales 3*d* vacíos en su capa de valencia en los que puede aceptar electrones de átomos donadores; esto le permite al Si exceder la configuración electrónica del octeto y formar más de cuatro enlaces. El enlace sencillo Si — O es uno de los más fuertes de todos los enlaces del silicio y esto explica la estabilidad y la prominencia de la sílice y de los silicatos.

El dióxido de silicio (sílice) existe en la naturaleza en dos formas conocidas: cuarzo, cuyas astillas pequeñas forman parte de la arena; y pedernal (en latín, *silex*), un tipo de sílice amorfo sin cristalizar. La forma correcta de representar al sílice es $(SiO_2)_n$, debido a que es un polímero sólido de tetraedros SiO_4 que comparten todos los oxígenos entre tetraedros contiguos (figura 13.32c). En comparación, el dióxido de carbono sólido (hielo seco) se compone de moléculas discretas de O ═ C ═ O, al igual que el CO_2 gaseoso.

© Cengage Learning/Charles Steele

Cristales de cuarzo, SiO_2.

Algunas gemas y piedras semipreciosas como la amatista, ópalo, ágata y jaspe son cristales de cuarzo con impurezas de color.

La mayor parte de la corteza terrestre se compone de sílice y silicatos. Los silicatos naturales comprenden una gran variedad de compuestos. La estructura de todos ellos se basa en tetraedros SiO_4, con iones metálicos ocupando los espacios entre los tetraedros. Es probable que la estabilidad extrema de los silicatos se deba a la donación de electrones adicionales del oxígeno a los orbitales 3*d* vacíos del Si. En muchos minerales comunes, llamados aluminosilicatos, los átomos de Al sustituyen a algunos átomos de Si casi sin cambio estructural. Debido a que la carga del núcleo del átomo de Al es menos positiva que la del núcleo de Si, también es necesario introducir un ion con una carga positiva como K+ o Na+.

La distribución de los tetraedros SiO_4 suele sugerir las características físicas de los silicatos. El diópsido $[CaMg(SiO_3)_2]_n$, un silicato de cadena sencilla, y el asbesto $[Ca_2Mg_5(Si_4O_{11})_2(OH)_2]_n$, un silicato de cadena doble, se encuentran en forma de cristales fibrosos o en forma de agujas. El talco, $[Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2]_n$, un silicato de estructura laminar, es escamoso. Las micas son aluminosilicatos de tipo laminar donde un átomo de Al reemplaza a uno de cuatro átomos de Si. La mica moscovita es $[KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2]_n$. Las micas se encuentran en forma de hojas delgadas que pueden separarse con facilidad.

© Cengage Learning/Charles D. Winters

La palabra "asbesto" se refiere a un grupo de minerales de silicato de magnesio impuros. Como puede verse, esta forma de asbesto es un material fibroso. Cuando se inhalan, estas fibras son carcinógenas (es decir, pueden causar cáncer).

Los minerales arcillosos son silicatos y aluminosilicatos con estructura laminar. Resultan de la erosión del granito y otras rocas. Las capas tienen "superficies internas" enormes que pueden absorber cantidades grandes de H_2O. Las mezclas arcillosas suelen encontrarse en forma de plaquetas diminutas con un área superficial total muy grande. Cuando se humedecen, las arcillas se pueden moldear con facilidad. A temperatura elevada, pierden agua; cuando se cuecen en un horno, se vuelven muy rígidas.

El silicato de sodio, Na_2SiO_3, y el silicato de calcio, $CaSiO_3$, fundidos son los componentes principales del vidrio que se usa en objetos como vasos para beber, botellas y ventanas. El *vidrio* es un material duro y frágil sin composición fija ni estructura regular. Por no tener estructura regular, el vidrio no se rompe de manera uniforme a lo largo de ejes cristalinos, sino que forma superficies redondeadas y bordes en forma de sierra. Los ingredientes básicos se obtienen por calentamiento de una mezcla de Na_2CO_3 y $CaCO_3$ con arena hasta que se funde, aproximadamente a 700 °C.

$$[CaCO_3 + SiO_2](\ell) \xrightarrow{\text{calor}} CaSiO_3(\ell) + CO_2(g)$$

$$[Na_2CO_3 + SiO_2](\ell) \xrightarrow{\text{calor}} Na_2SiO_3(\ell) + CO_2(g)$$

El vidrio resultante de "cal sodada" es transparente e incoloro (si escapan todas las burbujas de CO_2 y si las cantidades de reactivos se controlan con cuidado).

Aunque los enlaces Si — O son muy fuertes, los enlaces Si — F lo son aún más. Es por esto que el ácido fluorhídrico, HF, puede atacar y disolver el vidrio, SiO_2, o cualquiera de sus variantes para formar iones $[SiF_6]^{2-}$(ac).

TÉRMINOS CLAVE

Aminas Compuestos orgánicos cuya estructura se relaciona con el amoniaco por sustitución de uno o más hidrógenos.

Ciclo del nitrógeno Serie compleja de reacciones en la cual el nitrógeno se recicla en forma lenta pero continua en la atmosfera, litosfera e hidrosfera.

Esmog fotoquímico Tipo de esmog café que se encuentra en zonas urbanas que reciben grandes cantidades de luz solar. Éste se genera mediante reacciones fotoquímicas (inducidas por la luz) entre óxidos de nitrógeno, hidrocarburos y otros componentes del aire contaminado que dan lugar a oxidantes fotoquímicos.

Etapa de iniciación de la cadena Primera etapa de una reacción en cadena; en ésta se generan especies reactivas (como radicales) que entonces hacen que la reacción se propague.

Etapa de propagación de la cadena Etapa intermedia de una reacción en cadena; en esta etapa una o más especies reactivas se consumen y se genera otra especie reactiva.

Etapa de terminación de la cadena Combinación de especies reactivas (como radicales) que terminan la reacción en cadena.

Gases nobles Elementos del grupo 8A; He, Ne, Ar, Kr, Xe y Rn.

Halógenos Elementos del grupo 7A; F, Cl, Br, I y At. Los elementos libres existen como moléculas diatómicas.

Haluros Compuestos binarios de los halógenos con elementos menos electronegativos.

Material particulado Partículas sólidas finamente divididas suspendidas en el aire.

Nitratos de peroxiacilo (NPA) Oxidantes fotoquímicos en el esmog.

Oxidantes fotoquímicos Agentes oxidantes que se producen por medios fotoquímicos capaces de causar daño a plantas y animales.

Proceso de contacto Proceso industrial en el cual se producen trióxido de azufre y ácido sulfúrico a partir de dióxido de azufre.

Proceso de Haber Proceso industrial para la obtención catalizada de amoniaco a partir de N_2 y H_2 a temperatura y presión elevadas (consulte la sección 17.7).

Proceso Frasch Método mediante el cual se extrae azufre elemental. El azufre se funde con agua sobrecalentada (a 170 °C a alta presión) y se hace salir a la superficie de la tierra como suspensión.

Proceso Ostwald Proceso industrial para obtener óxido de nitrógeno y ácido nítrico a partir de amoniaco y oxígeno.

Radical Átomo o grupo de átomos que tienen uno o más electrones desapareados (generalmente, especies muy reactivas).

Reacción en cadena Reacción en la que se producen especies reactivas, como los radicales, en más de una etapa. Consiste en una etapa de iniciación, una o más etapas de propagación y una o más etapas de terminación.

EJERCICIOS

Indica ejercicios de **razonamiento molecular**

▲ Señala ejercicios **avanzados**

Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante*.*

Gases nobles

1. *a*) Escriba las fórmulas de los puntos de Lewis de los gases nobles. *b*) ¿Por qué los gases nobles son tan poco reactivos?
2. ¿Por qué los gases nobles están entre los últimos elementos que se descubrieron?
3. Mencione algunos de los usos de los gases nobles y las razones por las que se utilizan.
4. ▲ Ordene los gases nobles según su radio atómico creciente. Explique esta tendencia.
5. ▲ Dibuje una gráfica con los puntos de fusión (p. f.) y puntos de ebullición (p. e.) de los gases nobles en función de su número atómico (Z).

	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Z	2	10	18	36	54	86
mp, K	1*	25	84	116	161	202
bp, K	4	27	87	120	165	211

*a 25 atm

6. ¿Qué dio a Neil Bartlett la idea de que podían sintetizarse compuestos de xenón? ¿De cuáles gases nobles se sabe que forman compuestos? ¿Con qué elementos los gases nobles forman enlaces?
7. Describa los enlaces y la geometría de XeF_2, XeF_4 y XeF_6.
8. ▲ El fluoruro de xenón(VI) puede obtenerse por combinación de fluoruro de xenón(IV) con flúor. Escriba la ecuación química de esta reacción. ¿Qué masa de XeF_6 puede obtenerse a partir de 1.85 g de XeF_4 y exceso de flúor?

Halógenos

9. Escriba la configuración electrónica de cada átomo de halógeno. Escriba el símbolo de Lewis de un átomo de halógeno, X. ¿Cuál es el estado de oxidación común de los halógenos en compuestos binarios con metales, elementos semiconductores y la mayoría de los no metales?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

10. Dibuje una gráfica con los puntos de fusión (p. f.) y puntos de ebullición (p. e.) del hidrógeno y los halógenos en función del número de electrones en las moléculas diatómicas (2Z).

	H_2	F_2	Cl_2	Br_2	I_2	At_2
2Z	2	18	34	70	106	170
mp, K	14	53	172	266	387	575
bp, K	20	85	238	332	457	610

Compare esta gráfica con la que dibujó para el ejercicio 5. ¿En qué aspectos se parecen? Proponga una razón de por qué son parecidas. ¿En qué aspectos son diferentes?

11. ¿Qué tipo de fuerzas intermoleculares están presentes en los halógenos moleculares? ¿Cuál es la tendencia de estas fuerzas al descender por el grupo del F_2 al I_2? Describa el estado físico de cada halógeno molecular a temperatura y presión ambiente.

12. Escriba una lista de los halógenos en orden creciente de *a*) radio atómico, *b*) radio iónico, *c*) electronegatividad, *d*) punto de fusión, *e*) punto de ebullición y *f*) potencial estándar de reducción.

13. Escriba las ecuaciones que describen las semirreacciones y la reacción neta de la electrólisis de mezclas fundidas KF/HF. ¿En qué electrodos se forman productos? ¿Con qué fin se agrega HF?

14. El método de preparación del F_2 por el método de Carl O. Christe no involucra una oxidación química directa. Explique esta aseveración.

15. Escriba ecuaciones que describan las reacciones generales de los halógenos libres, X_2, con *a*) los metales del grupo 1A (alcalinos), *b*) los metales del grupo 2A (alcalinotérreos) y *c*) los metales del grupo 3A. Represente al metal como M.

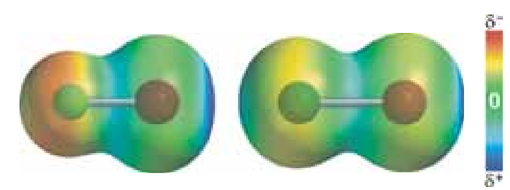
16. Complete y balancee las siguientes ecuaciones. Si no ocurre una reacción, escriba SR.

a) $Cl_2(g) + Br^-(ac) \longrightarrow$ *b*) $I_2(s) + Cl^-(ac) \longrightarrow$

c) $I_2(s) + Br^-(ac) \longrightarrow$ *d*) $Br_2(\ell) + Cl^-(ac) \longrightarrow$

17. ▲ Una solución acuosa puede contener ya sea NaBr o una mezcla de NaBr y NaI. Utilice sólo soluciones acuosas de I_2, Br_2 y Cl_2 y una pequeña cantidad de CH_2Cl_2 para describir cómo podría determinar qué está presente en la solución desconocida.

18. ▲ Explique las diferencias entre las gráficas de potencial electrostático de carga de los compuestos interhalógenos FCl y ClBr.



19. ¿Por qué los halógenos libres son más solubles en agua que la mayoría de las moléculas no polares? (consulte las secciones 28.6 y 28.7).

20. Indique la diferencia entre bromuro de hidrógeno y ácido bromhídrico.

21. A continuación se muestra la masa molecular (MM), punto de fusión (p. f.) y punto de ebullición (p. e.) de los ácidos halohídricos.

	HF	HCl	HBr	HI
MW	20.01	36.46	80.91	127.9
mp, K	189.6	158.9	186.4	222.4
bp, K	292.7	188.1	206.8	237.8

Observe que el HCl, HBr y HI siguen un patrón común: entre mayor es la masa molecular, más grandes son el punto de fusión y punto de ebullición. ¿Por qué razón los puntos de fusión y ebullición del HF son mayores que lo que podría predecirse con este patrón?

22. Describa la acción del ácido fluorhídrico sobre el vidrio.

23. ¿Cuál es el anhídrido ácido del ácido perclórico? (consulte las secciones 5.9 y 28.7).

24. Indique el nombre de los compuestos siguientes: *a*) $KBrO_3$, *b*) KOBr, *c*) $NaClO_4$, *d*) $NaBrO_2$, *e*) HOBr, *f*) $HBrO_3$, *g*) HIO_3, *h*) $HClO_4$.

25. Escriba la fórmula y estructura de Lewis de los cuatro ácidos ternarios del cloro.

26. Escriba ecuaciones que describan las reacciones mediante las cuales puedan prepararse los compuestos siguientes: *a*) ácidos hipohalosos del Cl, Br y I (en solución con ácidos halohídricos); *b*) sales hipohalito; *c*) ácido cloroso; *d*) ácido perclórico.

27. La mayor parte del bromo que se produce en el mundo se obtiene a partir del agua de mar. El contenido de bromuro del agua de mar es de aproximadamente 1 parte en 15 000. Explique, ayudándose de ecuaciones, cómo se obtiene bromo a partir del agua de mar.

28. Ordene los ácidos de cada grupo del más fuerte al más débil. Explique el orden propuesto en términos de propiedades moleculares. *a*) HOCl, HOBr, HOI; *b*) HOCl, $HClO_2$, $HClO_3$, $HClO_4$; *c*) HOI, $HBrO_3$, $HClO_4$. (Consulte la sección 10.7.)

Elementos del grupo 6A

29. Escriba la configuración electrónica abreviada de los átomos de oxígeno, selenio y polonio.

Selenio

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

30. Escriba la configuración electrónica de los iones óxido, sulfuro y seleniuro.

31. Caracterice a los elementos del grupo 6A respecto de su color y estado físico en condiciones normales.

32. Los elementos del grupo 6A, salvo el oxígeno, pueden exhibir estados de oxidación que van de -2 a $+6$, pero no de -3 ni $+7$. ¿Por qué?

33. El azufre, selenio y telurio tienen la capacidad de formar compuestos hexacoordinados como el SF_6. Mencione dos razones por las que el oxígeno no puede ser el átomo central en esta molécula hexacoordinada.

34. Escriba la fórmula de Lewis de *a*) H_2S, *b*) SF_6, *c*) SF_4, *d*) SO_2, *e*) SO_3.

35. Dibuje la estructura tridimensional de las moléculas mencionadas en el ejercicio 34 y determine el número de oxidación de los átomos centrales de cada una.

36. Escriba ecuaciones de las reacciones de *a*) S, Se y Te con exceso de F_2; *b*) O_2, S, Se y Te con H_2; *c*) S, Se y Te con O_2.

37. Escriba ecuaciones de las reacciones de *a*) S y Te con HNO_3; *b*) S y Se con exceso de Cl_2; *c*) S y Se con Na, Ca y Al.

38. Discuta la acidez de los hidruros acuosos del grupo 6A e incluya en la discusión el valor relativo de la constante de ionización ácida. ¿A qué se debe principalmente el orden del incremento de la acidez de estos ácidos?

39. Compare la estructura de los dióxidos de azufre, selenio, telurio y polonio. ¿Qué relación guarda la estructura con el carácter metálico o no metálico de estos elementos? (Consulte la sección 5.9.)

40. Escriba la ecuación de la reacción de

a) NaOH con ácido sulfúrico (proporción molar 1:1)
b) NaOH con ácido sulfúrico (proporción molar 2:1)
c) NaOH con ácido sulfuroso (proporción molar 1:1)
d) NaOH con ácido sulfuroso (proporción molar 2:1)
e) NaOH con ácido selénico, H_2SeO_4 (proporción molar 1:1)
f) NaOH con ácido selénico (proporción molar 2:1)
g) NaOH con dióxido de telurio (proporción molar 1:1)
h) NaOH con dióxido de telurio (proporción molar 2:1)

41. ▲ ¿Cuánto dióxido de azufre puede obtenerse en la combustión completa de 1.00 ton de hulla (carbón mineral) que contiene el 2.85% de azufre?

© Cengage Learning/Charles D. Winters

Chimenea industrial

42. ¿Qué masa de H_2SO_4 puede obtenerse en el proceso siguiente si se usan 1.25 ton de FeS_2? Las ecuaciones del proceso, *sin balancear*, son

$$FeS_2(s) + O_2(g) \longrightarrow Fe_2O_3(s) + SO_2(g)$$
$$SO_2(g) + O_2(g) \longrightarrow SO_3(g)$$
$$SO_3(g) + H_2SO_4(\ell) \longrightarrow H_2S_2O_7(\ell)$$
$$H_2S_2O_7(\ell) + H_2O(\ell) \longrightarrow H_2SO_4(ac)$$

43. Las menas de cobre comunes del oeste de Estados Unidos contienen el mineral calcopirita, $CuFeS_2$. Suponiendo que una mena comercialmente explotable contiene el 0.291% en masa de Cu y que todo el azufre presente aparece en los gases de chimenea de la fundidora como SO_2, calcule la masa de dióxido de azufre que se genera en la conversión de 1.50 ton de mena.

44. ▲ A cierta temperatura, una mezcla gaseosa contenía al inicio 1.00 mol de SO_2 y 5.00 mol de O_2 en un recipiente de 1.00 L. Una vez que se alcanzaron las condiciones de equilibrio, el 77.8% del SO_2 se había convertido en SO_3. ¿Cuál es el valor de la constante de equilibrio (K_c) de esta reacción a esta temperatura?

Nitrógeno y fósforo

45. Caracterice cada elemento del grupo 5A respecto de su estado físico normal y color.

46. Escriba la configuración electrónica de los átomos de los elementos del grupo 5A; del ion nitruro, N^{3-} y del ion fosfuro, P^{3-}.

47. Compare y contraste las propiedades de *a*) N_2 y P_4, *b*) HNO_3 y H_3PO_4, *c*) N_2O_3 y P_4O_6.

48. Describa el ciclo del nitrógeno.

49. Mencione las fuentes naturales del nitrógeno y fósforo y por lo menos dos usos de cada uno.

50. Describa el efecto de la temperatura, presión y catalizadores en el proceso de Haber para obtener amoniaco. (Puede ser conveniente consultar la sección 17.7).

51. Determine el estado de oxidación del nitrógeno en las especies siguientes: *a*) NO_3^-, *b*) NO, *c*) N_2H_4, *d*) NH_3, *e*) NH_2^-.

52. Determine el estado de oxidación del nitrógeno en las especies siguientes: *a*) N_2, *b*) N_2O, *c*) N_2O_4, *d*) HNO_3, *e*) HNO_2.

53. Dibuje la estructura tridimensional donde se muestren los electrones de la capa más externa, se describa la geometría molecular y iónica y se indique la hibridación del elemento central de las especies siguientes: *a*) NH_3, *b*) NH_4^+ y *c*) NH_2^-, ion amida.

54. Dibuje la estructura tridimensional donde se muestren los electrones de la capa más externa, se describa la geometría molecular y iónica y se indique la hibridación del elemento central de las especies siguientes: *a*) NH_2Br, bromamina; *b*) HN_3, ácido hidrazoico; *c*) N_2O_2; *d*) $NO_2^+NO_3^-$ nitrato de nitronio sólido; *e*) HNO_3, *f*) NO_2^-.

55. Dibuje la estructura tridimensional donde se muestren los electrones de la capa más externa de las especies siguientes:
a) P_4; *b*) P_4O_{10}; *c*) As_4O_6; *d*) H_3PO_4; *e*) AsO_4^{3-}.

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

56. Escriba ecuaciones de unidades formulares de las reacciones siguientes: *a*) descomposición térmica de la azida de potasio, KN_3; *b*) reacción de amoniaco gaseoso con HCl gaseoso, *c*) reacción de amoniaco acuoso con HCl acuoso; *d*) descomposición térmica de nitrato de amonio a una temperatura superior a 260 °C; *e*) reacción de amoniaco con oxígeno en presencia de un catalizador de platino calentado al rojo; *f*) descomposición térmica del óxido nitroso (óxido de dinitrógeno), N_2O; *g*) reacción de NO_2 con agua.

57. Escriba la ecuación de unidades formulares para obtener "superfosfato de cal".

58. En el amoniaco líquido, NH_3, ocurre la autoionización de la misma manera que en el agua:

$$NH_3(\ell) + NH_3(\ell) \longrightarrow NH_4^+ + NH_2^- \qquad K = 10^{-35}$$

Escriba el nombre y la fórmula de un compuesto que se consideraría ácido en el amoniaco líquido. Escriba el nombre y la fórmula de un compuesto que se consideraría base en el amoniaco líquido.

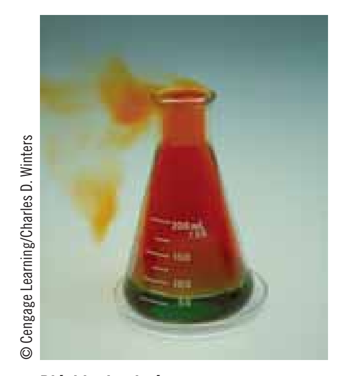
59. La amida de sodio, $NaNH_2$, ¿actuaría como ácido o como base en amoniaco líquido? El cloruro de amonio, NH_4Cl, ¿actuaría como ácido o como base en amoniaco líquido? ¿Por qué?

60. ¿Cuáles de las moléculas siguientes tienen momento dipolar diferente de cero, esto es, son moléculas polares? *a*) NH_3; *b*) NH_2Cl; *c*) NO_2; *d*) NH_2OH; *e*) HNO_3.

61. Describa con ecuaciones el proceso Ostwald para obtener óxido de nitrógeno, NO, y ácido nítrico.

62. ¿Por qué el NO es tan reactivo?

63. Escriba la fórmula de Lewis del NO_2. ¿Podría predecir que el NO_2 es muy reactivo? ¿Y el N_2O_4 (dímero del NO_2)?


© Cengage Learning/Charles D. Winters

Dióxido de nitrógeno

64. A temperatura ambiente, una muestra de NO_2 es café. Explique por qué esta muestra pierde su color a medida que se enfría.

65. Explique el problema de las emisiones de NO_x en lo que respecta a la la contaminación atmosférica. Escriba ecuaciones para ilustrar las reacciones importantes.

66. ¿Cuáles son los anhídridos de ácido de *a*) ácido nítrico, HNO_3; *b*) ácido nitroso, HNO_2; *c*) ácido fosfórico, H_3PO_4; y *d*) ácido fosforoso, H_3PO_3?

67. El fosfato de calcio (roca fosfórica) no se aplica en forma directa como fertilizante. ¿Por qué?

68. Explique el uso de nitrito de sodio como conservador de carnes.

Ejercicios conceptuales

69. Elija el ácido más fuerte de cada grupo: *a*) HClO, HBrO, HIO; *b*) HIO, HIO_3, HIO_4; *c*) HIO, $HBrO_2$, $HBrO_4$

70. Escriba la estructura de Lewis de una molécula de halógeno, X_2. Describa los enlaces que ocurren en la molécula. ¿Cuál es la tendencia de longitud y fuerza de enlaces al descender por la familia del F_2 al I_2?

71. No se sabe mucho del astato porque es muy escaso, es radiactivo y su decaimiento es muy rápido. ¿Podría predecir si las propiedades físicas y químicas del astato corresponderían más a las de un metal o a las de un no metal? Argumente su respuesta con base en la posición del astato en la tabla periódica.

72. El cloro elemental se obtiene por electrólisis de NaCl fundido (celda de Downs). El flúor elemental se obtiene por electrólisis de KHF_2 en una celda hecha de metal monel (una aleación de acero inoxidable). Ambos procesos son peligrosos. ¿Por qué?

73. La lluvia ácida se compone de ácidos que se forman por reacción de anhídridos ácidos con agua. Mencione cuatro anhídridos ácidos que intervienen en la formación de lluvia ácida y mencione cómo se originan.

74. ¿Qué ion se produce siempre que algún haluro de hidrógeno [HX(g)] se disuelve en agua?

75. ¿Por qué las propiedades del azufre, selenio, telurio y polonio son considerablemente diferentes a las del oxígeno?

76. ¿Cuál es la razón de que la estructura molecular del trióxido de azufre, SO_3, sea diferente de la estructura iónica del ion sulfito, SO_3^{2-}?

77. Escriba una ecuación iónica neta balanceada para la reacción de dismutación de *a*) ácido hipocloroso a gas de cloro y ácido cloroso en solución ácida; *b*) ion clorato a iones perclorato y clorito.

78. Los depósitos de azufre se explotan mediante el proceso Frasch. Explique por qué el azufre elemental no se encuentra sobre la superficie terrestre.

79. *a*) Con base en su configuración electrónica, explique por qué la mayoría de los haluros metálicos son iónicos. *b*) Con base en su explicación, prediga qué compuestos haluro son probablemente covalentes.

80. *a*) ¿Cuál de los halógenos es el más activo en cuanto a reactividad química? *b*) ¿Cuál de los halógenos es más propenso a reducirse desde su estado libre? *c*) ¿Cuál de los halógenos es más propenso a actuar como agente oxidante y *d*) cuál de los halógenos es el menos afectivo como agente oxidante? *e*) ¿Cuál de los halógenos es más probable que exista como líquido a temperatura ambiente? *f*) ¿Cuál de los halógenos es más probable encontrar como elemento libre en la naturaleza?

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

81. En el ciclo de nitrógeno se indica que las tormentas eléctricas (rayos) son fuente de compuestos de nitrógeno. *a*) ¿Cuál es la función de los rayos? *b*) ¿Qué compuestos de nitrógeno se forman durante las tormentas eléctricas? *c*) ¿Cuál es el efecto de estos compuestos en el agua de lluvia?

Construyendo su conocimiento

82. ▲ La entalpía estándar de formación del $XeF_6(s)$ es de -402 kJ/mol y la del $XeF_4(s)$ es de -261.5 kJ/mol. Calcule el valor de ΔH^0_{rxn} a 25 °C para la preparación de XeF_6 a partir de XeF_4 y $F_2(g)$.

83. La masa atómica promedio del N es de 14.0067 uma. Existen dos isótopos que contribuyen a este promedio: ^{14}N (14.00307 uma) y ^{15}N (15.00011 uma). Calcule el porcentaje de átomos de ^{15}N en una muestra de nitrógeno de procedencia natural.

84. En las tablas 15.2 y 15.3 aparece la energía de enlace de $N—N$ y $N\equiv N$. Prediga si cuatro átomos de nitrógeno gaseoso formarían dos moléculas de nitrógeno gaseoso o una molécula tetraédrica gaseosa semejante a la de P_4, basando su predicción en la cantidad de energía que se desprende al formarse las moléculas. Repita los cálculos para el fósforo usando 201 kJ/mol para el $P—P$ y 485 kJ/mol para el $P\equiv P$.

85. ▲ El HNO_3 concentrado comercial contiene el 69.5% en masa de HNO_3 y tiene una densidad de 1.42 g/mL. ¿Cuál es la molaridad de la solución? ¿Qué volumen del ácido concentrado debe usar para preparar 5.00 L de solución diluida de HNO_3 con una concentración de 6.00 *M*?

Ácido nítrico concentrado

86. ▲ ¿Cuál es la masa total de silicio en la corteza terrestre? Suponga que el radio de la Tierra es de 6400. km, que la corteza tiene 50 km de espesor, que la densidad de la corteza es de 3.5 g/cm³ y que el 25.7% en masa de la Tierra es silicio.

87. ▲ ¿Cuántos gramos de tetrafluoruro óxido de xenón, $XeOF_4$, y cuántos litros de HF a TPN pueden prepararse, suponiendo reacción completa, por reacción de 15.5 g de tetrafluoruro de xenón, XeF_4, con una cantidad estequiométrica de agua según la ecuación siguiente?

$$6XeF_4(s) + 8H_2O(\ell) \longrightarrow 2XeOF_4(\ell) + 4Xe(g) + 16HF(g) + 3O_2(g)$$

88. ▲ El argón cristaliza a -235 °C en una celda unitaria cúbica centrada en las caras con $a = 5.43$ Å. Determine el radio aparente de un átomo de argón en el sólido.

89. ▲ Una mezcla de reacción contiene 100 g de K_2MnF_6 y 174 g de SbF_5. Se formó flúor con el 35.3% de rendimiento. ¿Cuántos gramos de F_2 se formaron? ¿Qué volumen ocupa esta masa de F_2 a TPN?

90. La azida de sodio, NaN_3, se descompone de manera explosiva en sodio metálico y nitrógeno gaseoso y se usa en las bolsas de aire de los automóviles.

$$2NaN_3 \longrightarrow 2Na + 3N_2$$

a) Dibuje la fórmula de Lewis para el ion azida, N_3^-, que es isoeléctrónico con el CO_2. (*Sugerencia*: los tres átomos de N tienen una carga formal). *b*) ¿Cuál es el estado de oxidación promedio del nitrógeno en el anión azida? *c*) ¿El nitrógeno se reduce o se oxida en la descomposición a gas N_2?

Más allá del libro

NOTA: *Siempre que la respuesta de un ejercicio dependa de información que se obtuvo de una fuente distinta de este libro, dicha fuente debe incluirse como parte esencial de la respuesta.*

91. Abra un sitio web que tenga información sobre la tabla periódica o la historia de los elementos. A partir de la información encontrada en la red, responda a las siguientes preguntas. *a*) Existen once elementos no metálicos en la atmosfera terrestre. Dé el nombre y símbolo de cada uno. ¿Cuántos de estos elementos son moléculas diatómicas en estado natural? *b*) ¿Qué elemento ocupa el segundo lugar en abundancia en la corteza terrestre? ¿Es éste un metal, un no metal o un metaloide?

92. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre requisitos dietéticos de selenio. ¿Cuáles son las cantidades mínima y máxima de selenio que se requieren? ¿Cuáles son algunas de las fuentes naturales de selenio para la dieta humana? ¿Cuáles son algunos de los síntomas que una persona puede experimentar a causa de una dieta demasiado baja en selenio? ¿Cuáles, si es demasiada alta en selenio?

93. Use un motor de búsqueda en internet (como **http://www.google.com**) y busque información sobre el yodo. ¿A quién se le otorgó el crédito por aislar el yodo por primera vez? ¿Por qué usamos la sal yodada? Describa y dé un ejemplo de sales yodadas naturales.

94. Los siguientes isótopos de elementos descritos en este capítulo son importantes en la espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN): ^{13}C, ^{15}N, ^{19}F, ^{29}Si, ^{31}P y ^{77}Se. *a*) ¿Qué característica tienen que es importante en la espectroscopía de RMN? *b*) ¿Cuál de ellos es más común usar en la espectroscopía de RMN y por qué?

Indica ejercicios de **razonamiento molecular** ▲ Señala ejercicios **avanzados** Los ejercicios con **número azul** están resueltos en el *Manual de respuestas para el estudiante.**

* Este material se encuentra disponible en inglés y se vende por separado.

APÉNDICE

A

Algunas operaciones matemáticas

En química, es frecuente el uso de números muy grandes o muy pequeños. Estos números se expresan de modo conveniente mediante la *notación científica* o *exponencial*.

A.1 Notación científica

En notación científica, un número se expresa como *producto de dos números*. Por convención, el primer número, llamado término numérico, está entre 1 y 10. El segundo número, llamado *término exponencial*, es una potencia entera de 10. A continuación se dan algunos ejemplos.

$$
\begin{array}{rl}
10\,000 = 1 \times 10^4 & 24\,327 = 2.4327 \times 10^4 \\
1000 = 1 \times 10^3 & 7958 = 7.958 \times 10^3 \\
100 = 1 \times 10^2 & 594 = 5.94 \times 10^2 \\
10 = 1 \times 10^1 & 98 = 9.8 \times 10^1 \\
1 = 1 \times 10^0 & \\
1/10 = 0.1 = 1 \times 10^{-1} & 0.32 = 3.2 \times 10^{-1} \\
1/100 = 0.01 = 1 \times 10^{-2} & 0.067 = 6.7 \times 10^{-2} \\
1/1000 = 0.001 = 1 \times 10^{-3} & 0.0049 = 4.9 \times 10^{-3} \\
1/10\,000 = 0.0001 = 1 \times 10^{-4} & 0.00017 = 1.7 \times 10^{-4}
\end{array}
$$

► Hay que recordar que, por definición, $(\text{cualquier base})^0 = 1$.

El exponente de 10 es el número de lugares que debe moverse el punto decimal para obtener el número en su forma larga. Un *exponente positivo* indica que el punto decimal se *recorre a la derecha* ese número de lugares. Un exponente negativo indica que el punto decimal se *recorre hacia la izquierda*. Cuando se escriben números en *notación científica estándar*, no existe el número cero a la izquierda del punto decimal.

$$
\begin{array}{rl}
7.3 \times 10^3 = 73 \times 10^2 = 730 \times 10^1 = 7300 \\
4.36 \times 10^{-2} = 0.436 \times 10^{-1} = 0.0436 \\
0.00862 = 0.0862 \times 10^{-1} = 0.862 \times 10^{-2} = 8.62 \times 10^{-3}
\end{array}
$$

En notación científica, el término numérico indica el número de cifras significativas del número. El término exponencial sirve para ubicar el punto decimal y no representa cifras significativas.

Sugerencia para resolver problemas Aprenda a usar su calculadora

Los estudiantes suelen cometer errores cuando tratan de introducir números en notación científica a sus calculadoras. Suponga que quiere introducir el número 4.36×10^{-2}. En la mayoría de las calculadoras, debería:

1. Introducir 4.36
2. Presionar E, EE o EXP, que significa "por diez a la"
3. Presionar 2 (la magnitud del exponente) y posteriormente ± o CHS para cambiar su signo

► Para asegurarse de que sabe utilizar su calculadora, úsela para revisar las respuestas de todos los cálculos en este apéndice.

La pantalla de la calculadora puede mostrar el valor como | 4.36 −02 | o como | 0.0436 |. Los diferentes modelos de calculadoras que existen muestran una cantidad de dígitos distinta, lo cual por lo general puede ajustarse.

Si quisiera introducir el número -4.36×10^2, debe:

1. Oprimir 4.36 y después presionar ± o CHS para cambiar su signo
2. Presionar E, EE o EXP, y después presionar 2

La pantalla de la calculadora debe mostrar | −4.36 02 | o | −436.0 |.

Precaución: Asegúrese de recordar que los botones E, EE o EXP incluyen la operación "por 10". Un error que cometen los principiantes es introducir el "× 10" de manera explícita al tratar de introducir un número en notación científica. Suponga que por error introdujo 3.7×10^2 como se muestra a continuación:

1. Introduzca 3.7
2. Presione × y después introduzca 10
3. Presione E, EE o EXP y después introduzca el número 2

La calculadora muestra entonces el resultado como 3.7×10^3 o 3700 ¿Por qué? Esta secuencia se procesa en la calculadora como sigue: Paso 1, introduce el número 3.7; paso 2, multiplica este número por 10, con lo que obtiene 37; paso 3, multiplica el número anterior por 10^2, para obtener 37×10^2 o 3.7×10^3.

Otros errores comunes incluyen cambiar el signo del exponente cuando se pretendía cambiar el signo del número completo (p. ej., -3.48×10^4 introducido como 3.48×10^{-4}).

Cuando dude, lleve a cabo un cálculo de prueba para el cual ya conoce la respuesta.

Por ejemplo, multiplique 300×2 introduciendo el primer valor como 3.00×10^2 y después multiplicando por 2; sabe que la respuesta debe ser 600, y si obtiene otra respuesta, sabe que hizo algo mal. Si no puede encontrar (o entender) las instrucciones impresas para *su calculadora*, su instructor o algún compañero de clase pueden serle de ayuda.

Suma y resta

En suma y resta todos los números se convierten a la misma potencia de 10, y los términos numéricos se suman o se restan.

$$(4.21 \times 10^{-3}) + (1.4 \times 10^{-4}) = (4.21 \times 10^{-3}) + (0.14 \times 10^{-3}) = 4.35 \times 10^{-3}$$

$$(8.97 \times 10^{4}) - (2.31 \times 10^{3}) = (8.97 \times 10^{4}) - (0.231 \times 10^{4}) = 8.74 \times 10^{4}$$

Multiplicación

Los términos numéricos se multiplican en la forma acostumbrada, los exponentes se suman de modo algebraico y el producto se expresa con un número diferente de cero a la izquierda del decimal.

$$(4.7 \times 10^{7})(1.6 \times 10^{2}) = (4.7)(1.6) \times 10^{7+2} = 7.52 \times 10^{9} = 7.5 \times 10^{9}$$

▶ Dos cifras significativas en la respuesta.

$$(8.3 \times 10^{4})(9.3 \times 10^{-9}) = (8.3)(9.3) \times 10^{4-9} = 77.19 \times 10^{-5} = 7.7 \times 10^{-4}$$

▶ Dos cifras significativas en la respuesta.

División

El término numérico del numerador se divide entre el término numérico del denominador, los exponentes se restan de modo algebraico y el cociente se expresa con un número diferente de cero a la izquierda del decimal.

$$\frac{8.4 \times 10^{7}}{2.0 \times 10^{3}} = \frac{8.4}{2.0} \times 10^{7-3} = 4.2 \times 10^{4}$$

$$\frac{3.81 \times 10^{9}}{8.412 \times 10^{-3}} = \frac{3.81}{8.412} \times 10^{[9-(-3)]} = 0.45292 \times 10^{12} = 4.53 \times 10^{11}$$

▶ Tres cifras significativas en la respuesta.

Potencias de exponentes

El término numérico se eleva a la potencia indicada y el exponente se multiplica por el número que indica la potencia.

$$(1.2 \times 10^{3})^{2} = (1.2)^{2} \times 10^{3\times 2} = 1.44 \times 10^{6} = 1.4 \times 10^{6}$$

$$(3.0 \times 10^{-3})^{4} = (3.0)^{4} \times 10^{-3\times 4} = 81 \times 10^{-12} = 8.1 \times 10^{-11}$$

Calculadoras electrónicas: *Para elevar un número al cuadrado*: 1) introduzca el número y 2) oprima la tecla (x^2).

$$(7.3)^2 = 53.29 = 53 \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$

► Estas instrucciones se pueden aplicar a la mayoría de las calculadoras. Si su calculadora tiene otra notación, consulte las instrucciones en el manual de operación.

Para elevar un número y *a la potencia x*: 1) introduzca el número; 2) oprima la tecla (y^x); introduzca la potencia; y 4) oprima la tecla (=).

$$(7.3)^4 = 2839.8241 = 2.8 \times 10^3 \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$
$$(7.30 \times 10^2)^5 = 2.0730716 \times 10^{14} = 2.07 \times 10^{14} \qquad \text{(tres cifras significativas)}$$

Raíces de exponentes

Si no se usa una calculadora, el exponente debe ser divisible entre la raíz deseada. La raíz del término numérico se calcula de la manera acostumbrada y el exponente se divide entre la raíz deseada.

$$\sqrt{2.5 \times 10^5} = \sqrt{2.5 \times 10^4} = \sqrt{25} \times \sqrt{10^4} = 5.0 \times 10^2$$
$$\sqrt[3]{2.7 \times 10^{-8}} = \sqrt[3]{27 \times 10^{-9}} = \sqrt[3]{27} = \sqrt[3]{10^{-9}} = 3.0 \times 10^{-3}$$

Calculadoras electrónicas: *Para obtener la raíz cuadrada de un número*: 1) introduzca el número y 2) oprima la tecla ($\sqrt{x}$)

$$\sqrt{23} = 4.7958315 = 4.8 \qquad \text{(dos cifras significativas)}$$

Para obtener otra raíz: 1) introduzca el número *y*; 2) oprima la tecla (INV) y en seguida la tecla (y^x); 3) introduzca la raíz que quiere obtener, *x*; y 4) oprima la tecla (=).

► En algunos modelos, esta función se lleva a cabo mediante la tecla $\sqrt[x]{y}$

A.2 Logaritmos

El logaritmo de un número es la potencia a la cual debe elevarse una base para obtener el número. En química suelen utilizarse dos tipos de logaritmos: 1) logaritmos comunes (abreviatura log), cuya base es 10, y 2) logaritmos naturales (abreviatura ln), cuya base es $e = 2.71828$. Las propiedades generales de los logaritmos son las mismas, no importa la base que se use. En ciencias, una gran variedad de ecuaciones se deducen mediante el uso del cálculo y, por lo general, en éstas intervienen los logaritmos naturales (base *e*). La relación entre log *x* y ln *x* es la siguiente.

► ln 10 = 2.203

$$\ln x = 2.303 \log x$$

Determinación de logaritmos El logaritmo común de un número es la potencia a la cual debe elevarse 10 para obtener el número. El número 10 debe elevarse a la tercera potencia para ser igual a 1000. Por lo tanto, el logaritmo de 1000 es 3, y se escribe log 1000 = 3. A continuación se dan algunos ejemplos.

Número	Expresión exponencial	Logaritmo
1000	10^3	3
100	10^2	2
10	10^1	1
1	10^0	0
1/10 = 0.1	10^{-1}	−1
1/100 = 0.01	10^{-2}	−2
1/1000 = 0.001	10^{-3}	−3

Para obtener el logaritmo de un número diferente al de una potencia entera de 10, debe utilizar una calculadora electrónica o una tabla de logaritmos. En casi todas las calculadoras, esto puede realizarse 1) introduciendo el número y 2) oprimiendo la tecla (log).

$$\log 7.39 = 0.8686444 = 0.869$$
$$\log 7.39 \times 10^3 = 3.8686 = 3.869$$
$$\log 7.39 \times 10^{-3} = -2.1314 = -2.131$$

El número que se encuentra a la izquierda del punto decimal de un logaritmo se llama *característica* y el número que se encuentra a la derecha del punto decimal se llama *mantisa*. La característica sólo ubica el punto decimal del número, de modo que éste no suele incluirse cuando se cuentan las cifras significativas. La mantisa debe tener tantas cifras significativas como el número que se encontró.

Para obtener el logaritmo natural de un número en una calculadora electrónica, 1) introduzca el número y 2) oprima la tecla (ln) o (ln x).

$$\ln 4.45 = 1.4929041 = 1.493$$
$$\ln 1.27 \times 10^3 = 7.1468 = 7.147$$

► En algunas calculadoras, la inversa del log se obtiene como sigue:
1. introduzca el valor del log
2. oprima la tecla (2ndF) (segunda función)
3. oprima (10^x)

► En algunas calculadoras, la inversa del logaritmo natural se obtiene como sigue:
1. introduzca el valor del ln
2. oprima la tecla (2ndF) (segunda función)
3. oprima (e^x)

Cálculo de antilogaritmos. En ocasiones se conoce el logaritmo de un número y debe calcularse el número. Esto se llama encontrar el *antilogaritmo* (o *inversa del logaritmo*). Para hacer esto en una calculadora, 1) introduzca el valor del logaritmo; 2) oprima la tecla (INV); y 3) oprima la tecla (log).

$\log x = 6.131$; por lo tanto, $x =$ inversa del logaritmo $6.131 = 1.352 \times 10^6$

$\log x = -1.562$; por lo tanto, $x =$ inversa del logaritmo $-1.562 = 2.74 \times 10^{-2}$

Para encontrar la inversa del logaritmo natural, 1) introduzca el valor del ln; 2) oprima la tecla (INV); y 3) oprima la tecla (ln) o (ln x).

$\ln x = 3.552$; por lo tanto, $x =$ inversa del logaritmo $3.552 = 3.49 \times 10^1$

$\ln x = -1.248$; por lo tanto, $x =$ inversa del logaritmo $-1.248 = 2.87 \times 10^{-1}$

Cálculos con logaritmos

Como los logaritmos son exponentes, las operaciones con ellos siguen las reglas de los exponentes. Las relaciones siguientes son de utilidad.

$$\log xy = \log x + \log y \quad \text{o} \quad \ln xy = \ln x + \ln y$$
$$\log \frac{x}{y} = \log x - \log y \quad \text{o} \quad \ln \frac{x}{y} = \ln x - \ln y$$
$$\log x^y = y \log x \quad \text{o} \quad \ln x^y = y \ln x$$
$$\log \sqrt[y]{x} = \log x^{1/y} = \frac{1}{y} \log x \quad \text{o} \quad \ln \sqrt[y]{x} = \ln x^{1/y} = \frac{1}{y} \ln x$$

A.3 Ecuaciones cuadráticas (de segundo grado)

Las expresiones algebraicas de la forma

$$ax^2 + bx + c = 0$$

reciben el nombre de **ecuaciones de segundo grado** (**cuadráticas**). Cada término constante (a, b y c) puede ser positivo o negativo. Todas las ecuaciones cuadráticas pueden resolverse mediante la **fórmula para resolver ecuaciones de segundo grado**.

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

Si se quiere resolver la ecuación de segundo grado $3x^2 - 4x - 8 = 0$, se usan $a = 3$, $b = -4$ y $c = -8$. Sustituyendo estos valores en la fórmula de segundo grado se obtiene

$$x = \frac{-(-4) \pm \sqrt{(-4)^2 - 4(3)(-8)}}{2(3)} = \frac{4 \pm \sqrt{16 + 96}}{6}$$
$$= \frac{4 \pm \sqrt{112}}{6} = \frac{4 \pm 10.6}{6}$$

Las dos raíces de esta ecuación de segundo grado son

$$x = 2.4 \quad \text{y} \quad x = -1.1$$

A medida que se plantee y resuelva ecuaciones de segundo grado con base en el comportamiento de la materia, deberá decidir qué raíz tiene significado físico. Un examen de la *ecuación*

que define a x siempre da pautas acerca de los valores posibles de x. Así se puede decidir qué raíz es extraña (que no tiene significado físico). Las raíces negativas suelen ser extrañas.

Cuando resuelva una ecuación de segundo grado (cuadrática), debe verificar los valores obtenidos sustituyéndolos en la ecuación original. En el ejemplo precedente los valores fueron $x = 2.4$ y $x = -1.1$. La sustitución de estos valores en la ecuación original de segundo grado $3x^2 - 4x - 8 = 0$ demuestra que ambas raíces son correctas. Por lo general, la sustitución no genera un valor exacto debido a problemas de redondeo.

A.4 Cifras significativas

Existen dos tipos de números. *Los números que se obtienen por conteo o por definición son* **números exactos**. Se sabe que son absolutamente exactos. Por ejemplo, puede contarse el número exacto de personas que hay en una habitación cerrada; no hay duda acerca del número de personas. Una docena de huevos se define exactamente como 12 huevos, ni uno más ni uno menos (figura A.1).

▶ Puede pensarse que un número *exacto* contiene un número *infinito* de cifras significativas.

Los números que se obtienen en las mediciones no son exactos. Cada medición implica una estimación. Por ejemplo, suponga que se pide medir la longitud de esta página con aproximación de 0.1 mm. ¿Cómo lo haría? Las divisiones más pequeñas (líneas de calibración) de una cinta métrica tienen 1 mm de separación (véase figura 1.17). Tratar de medir 0.1 mm implica una estimación. Si tres personas diferentes miden la longitud de la página con aproximación de 0.1 mm, ¿obtendrán la misma respuesta? Es probable que no. Abordaremos este problema mediante el uso de cifras significativas.

▶ En todas las mediciones hay cierta incertidumbre.

Las **cifras significativas** son los dígitos que una persona toma como correctos cuando hace una medición. Supongamos que la persona es competente en el uso del dispositivo de medición. Suponga que alguien mide una distancia con una cinta métrica y reporta la distancia como 343.5 mm. ¿Qué significa este número? A juicio de esta persona, la distancia es mayor que 343.4 mm, pero menor que 343.6 mm, y el estimado más cercano es 343.5 mm. El número 343.5 mm tiene cuatro cifras significativas. El último dígito, 5, es un mejor estimado y, por lo tanto, dudoso; sin embargo, se consideró como cifra significativa. Al expresar números obtenidos de mediciones, debemos establecer un dígito estimado, no más. Como la persona que hizo la medición no tiene la certeza de que el 5 es correcto, no tendría significado expresar la distancia como 343.53 mm.

▶ Las cifras significativas indican la *incertidumbre* en las mediciones.

Observe la figura A.2a para poder apreciar con más claridad el papel que desempeñan las cifras significativas cuando se expresan los resultados de mediciones. Las probetas graduadas se utilizan para medir volúmenes de líquidos cuando no es necesario un alto grado de exactitud. Las líneas de calibración de una probeta graduada de 50 mL representan incrementos de 1 mL. La estimación del volumen de líquido en una probeta de 50 mL es de 0.2 mL (1/5 de un incremento de calibración) con certeza razonable. Podríamos medir un volumen de líquido en esta probeta y reportar un volumen de 38.6 mL, esto es, con tres cifras significativas.

Las buretas se usan para medir volúmenes de líquidos cuando se requiere mayor exactitud; las líneas de calibración de una bureta de 50 mL representan incrementos de 0.1 mL, lo cual permite hacer estimados de 0.02 mL (1/5 de un incremento de calibración) con certeza razonable (figura A.2b). Las personas experimentadas pueden hacer estimados hasta de 0.01 mL en buretas de 50 mL con bastante exactitud; por ejemplo, con una bureta de 50 mL podemos medir 38.57 mL (cuatro cifras significativas) de líquido con exactitud razonable.

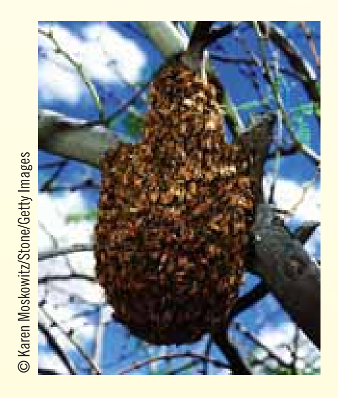
La **exactitud** se refiere a la proximidad entre un valor medido y el valor correcto. La **precisión** se refiere a la cercanía entre valores medidos; idealmente, todas las mediciones deberían ser exactas y precisas. Las mediciones pueden ser bastante precisas pero muy inexactas a causa de un error sistemático, que se repita en cada medición. (P. ej., una balanza defectuosa podría producir un error sistemático.) Las mediciones muy exactas rara vez son imprecisas.

Las mediciones se repiten varias veces para mejorar la exactitud y precisión. Los valores promedio de varias mediciones suelen ser más confiables que las mediciones individuales. Las cifras significativas indican la precisión con que se hicieron las mediciones (suponiendo que la persona que las hizo era competente).

Algunas reglas sencillas rigen el uso de las cifras significativas.

1. Los dígitos diferentes de cero siempre son significativos.

A Una docena de huevos son exactamente doce huevos.



B Una colmena de abejas contiene un número exacto de abejas vivas (quizá tengamos alguna dificultad para contarlas) y dos colmenas es difícil que tengan el mismo número exacto de abejas.

Figura A.1

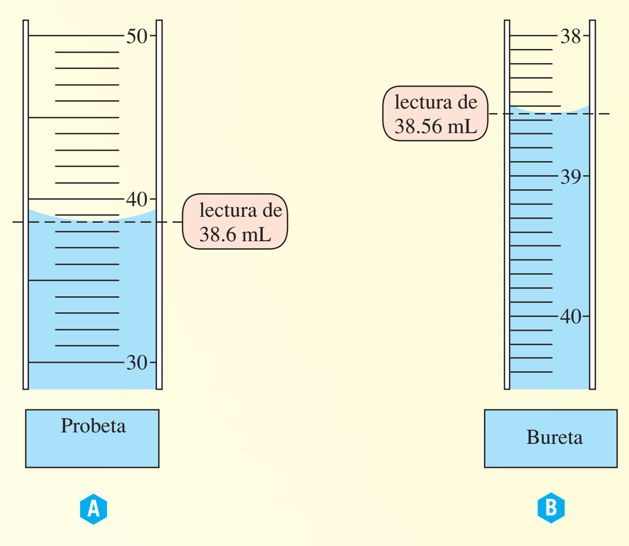


Figura A.2 Medición de un volumen de agua usando dos tipos de material volumétrico de vidrio. Por consistencia, hacemos la lectura considerando el fondo del menisco (la superficie curva del agua). *a*) Se usa una probeta graduada para medir la cantidad de líquido que contiene el recipiente de vidrio, de modo que la escala aumenta del fondo a la parte superior. El nivel que podemos estimar en una probeta graduada de 50 mL suele ser del orden de 0.2 mL. Aquí el nivel es de 38.6 mL (tres cifras significativas). *b*) Utilizamos una bureta para medir la cantidad de líquido *entregado* desde el recipiente de vidrio, tomando la diferencia entre la lectura de los volúmenes inicial y final. El nivel que puede leerse en una bureta de 50 mL es del orden de 0.02 mL. Aquí el nivel es de 38.56 mL (cuatro cifras significativas).

Por ejemplo, 38.56 mL tiene cuatro cifras significativas; 288 g tiene tres cifras significativas.

2. Los ceros pueden o no ser significativos.

a. Los ceros al *comienzo* de un número (que sólo se usan para fijar el punto decimal) nunca son significativos.

Por ejemplo, 0.052 g tiene dos cifras significativas; 0.00364 m tiene tres cifras significativas. Estos números pueden expresarse en notación científica como 5.2×10^{-2} g y 3.64×10^{-3} m, respectivamente.

b. Los ceros *entre* dígitos diferentes de cero siempre son significativos.

Por ejemplo, 2007 g tiene cuatro cifras significativas; 6.08 km tiene tres cifras significativas.

c. Los ceros al *final* de un número que tiene punto decimal siempre son significativos.

Por ejemplo, 38.0 cm tiene tres cifras significativas; 440.0 m tiene cuatro cifras significativas. Éstas también podrían expresarse como 3.80×10^1 cm y 4.400×10^2 m, respectivamente

d. Los ceros al final de un número que no tiene punto decimal pueden o no ser significativos.

Por ejemplo, la cantidad 24 300 km podría representar tres, cuatro o cinco cifras significativas. No tenemos información suficiente para contestar la pregunta. Si ambos ceros sólo se usaron para colocar el punto decimal, el número debería escribirse 2.43×10^4 km (tres cifras significativas). Si sólo uno de los ceros se usó para colocar el punto decimal (es decir, el número se midió ± 10), el número es 2.430 ± 10^4 km (cuatro cifras significativas). Si se sabe que el número es en realidad 24 300 ± 1, éste deberá escribirse 2.4300×10^4 km (cinco cifras significativas).

▶ Cuando deseamos especificar que todos los ceros de cierto número son significativos, podemos indicarlo colocando un punto decimal después del número. Por ejemplo, 130. g puede representar una masa conocida con tres cifras significativas, esto es, 130 ± 1 g

3. Puede considerarse que los números exactos tienen un número ilimitado de cifras significativas. Esto se aplica a cantidades definidas.

Por ejemplo, en la equivalencia 1 yarda = 3 pies, los números 1 y 3 son exactos y no aplicamos las reglas de las cifras significativas. La equivalencia 1 pulg = 2.54 cm es exacta.

Un número calculado jamás puede ser más preciso que los números que se usaron para calcularlo. Las reglas siguientes indican la manera para determinar las cifras significativas de un número calculado.

4. En sumas o restas, el último número que permanezca en la suma o resta se determina por la posición del primer dígito dudoso.

Ejemplo A.1 Cifras significativas (adición y sustracción)

a) Sumar 37.24 mL y 10.3 mL. ***b)*** Restar 21.2342 g de 27.87 g.

Estrategia

Primero verificamos si las cantidades que se van a sumar o restar están expresadas en las mismas unidades. Efectuamos la suma o resta. A continuación seguimos la regla 4 para cifras significativas con el fin de expresar la respuesta con el número correcto de cifras significativas.

Respuesta

a)

$$\begin{array}{r} 37.2\underline{4}\ \text{mL} \\ +10.\underline{3}\ \text{mL} \\ \hline 47.\underline{54}\ \text{mL} \end{array}$$

Se reporta como 47.5 mL (la calculadora muestra 47.54)

b)

$$\begin{array}{r} 27.8\underline{7}\ \text{g} \\ -21.234\underline{2}\ \text{g} \\ \hline 6.6\underline{358}\ \text{g} \end{array}$$

Se reporta como 6.64 g (la calculadora muestra 6.6358)

ANALICE

Los dígitos dudosos están resaltados en el ejemplo A.1. En la adición y la sustracción, el dígito menos significativo en la respuesta se determina por la posición del último dígito dudoso. En *a)*, es el primer dígito después del punto decimal. En *b)*, es el segundo dígito después del punto decimal.

5. En multiplicaciones y divisiones, la respuesta no debe tener más cifras significativas que el número que tenga menos cifras significativas de la operación.

Ejemplo A.2 Cifras significativas (multiplicación)

¿Cuál es el área de un rectángulo de 12.34 cm de largo y 1.23 cm de ancho?

Estrategia

El área de un rectángulo se calcula multiplicando la longitud por la anchura. Primero debemos verificar que el largo y el ancho estén expresados en las mismas unidades. (Lo están, pero de no ser así, primero haríamos la conversión de unidades.) Entonces multiplicamos el largo por el ancho. En seguida aplicamos la regla 5 de cifras significativas para determinar el número correcto de ellas. En la multiplicación, las unidades del resultado deben ser iguales al producto de las unidades para los términos individuales de la multiplicación.

Respuesta

$$A = \ell \times w = (12.34 \text{ cm})(1.23 \text{ cm}) = 15.2 \text{ cm}^2$$

(resultado de la calculadora = 15.1782)

Ya que el menor número de cifras que se usó fue de tres, la respuesta debe tener sólo tres cifras significativas. El número obtenido en la calculadora electrónica (15.1782) tiene mayor número de cifras significativas que las que pueden justificarse. El resultado no puede ser más exacto que la información que se tiene. Las calculadoras no hacen juicios, debe ejercer los suyos.

► 12.34 cm
× 1.23 cm
3702
2468
1234
15.17 82 cm^2 = 15.2 cm^2

Con el cálculo paso a paso que aparece en el margen se demuestra por qué el área que hay que expresar debe ser de 15.2 cm^2 y no de 15.1782 cm^2. El largo, 12.34 cm, tiene cuatro cifras significativas, en tanto que el ancho, 1.23 cm, sólo tiene tres. Si subrayamos cada número incierto, así como cada número incierto de un número incierto, en la multiplicación paso a paso se obtendrá el resultado que se expresó en el ejemplo 1.4. Vemos que hay sólo dos cifras ciertas (15) en el resultado. En el reporte expresamos la primera cifra dudosa (.2), pero no más. La división es justo la operación inversa de la multiplicación y se aplica la misma regla.

En las tres operaciones aritméticas simples que efectuamos, la combinación numérica que genera una calculadora electrónica no es la "respuesta" en ninguno de los casos. Por lo tanto, el resultado correcto de cada cálculo puede determinarse por "redondeo". Las reglas sobre cifras significativas nos indican dónde redondear.

► Por el redondeo a un número se trata de reducir la acumulación de errores de cálculo en cadena.

Para el redondeo se han adoptado ciertas convenciones. Cuando el número que se va a eliminar es menor que 5, el número que le precede a la izquierda no cambia (p. ej., 7.34 se redondea como 7.3). Cuando es mayor que 5, el número que le precede aumenta una unidad, 1 (p. ej., 7.37 se redondea como 7.4). Cuando el número que se va a eliminar es 5, el número precedente se da como el número par más cercano (p. ej., 7.45 se redondea como 7.4 y 7.35 como 7.4).

Sugerencia para resolver problemas ¿Cuándo redondear?

Cuando es necesario calcular varios pasos, podemos mostrar la respuesta de cada uno de ellos para obtener el número de cifras significativas correctas. *Pero al obtener las cifras en la calculadora, al final tendremos que redondear la respuesta final de las cifras significativas*. Para ello, la manera más segura de obtener las cifras extra es incluir todos los pasos y entonces redondear de manera apropiada la respuesta final.

Configuración electrónica de los átomos de los elementos

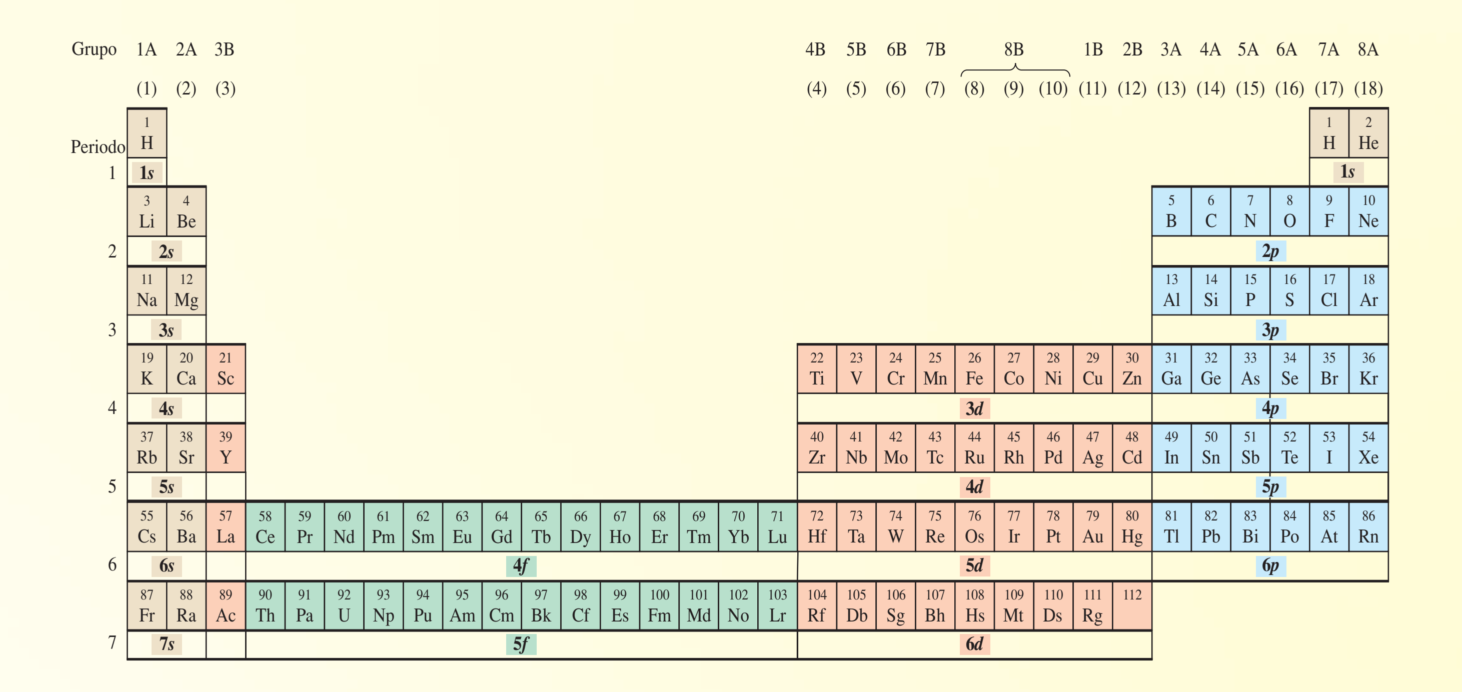


Tabla periódica coloreada para indicar el tipo de orbitales atómicos (subcapas) que se están llenando en partes distintas de la tabla periódica. Los orbitales atómicos aparecen abajo del símbolo de los bloques de los elementos. La estructura electrónica de los elementos de los grupos A es bastante regular y puede predecirse a partir de su posición en la tabla periódica. Sin embargo, en los bloques *d* y *f* hay muchas excepciones. La población de las subcapas aparece en las tablas de las páginas A-6 y A-7.

Configuración electrónica de los átomos de los elementos

Elemento	Número atómico	Población de las subcapas										
		1*s*	2*s*	2*p*	3*s*	3*p*	3*d*	4*s*	4*p*	4*d*	4*f*	5*s*
H	1	1										
He	2	2										
Li	3	2	1									
Be	4	2	2									
B	5	2	2	1								
C	6	2	2	2								
N	7	2	2	3								
O	8	2	2	4								
F	9	2	2	5								
Ne	10	2	2	6								
Na	11				1							
Mg	12				2							
Al	13				2	1						
Si	14		Núcleo de neón		2	2						
P	15				2	3						
S	16				2	4						
Cl	17				2	5						
Ar	18	2	2	6	2	6						
K	19							1				
Ca	20							2				
Sc	21						1	2				
Ti	22						2	2				
V	23						3	2				
Cr	24						5	1				
Mn	25						5	2				
Fe	26						6	2				
Co	27			Núcleo de argón			7	2				
Ni	28						8	2				
Cu	29						10	1				
Zn	30						10	2				
Ga	31						10	2	1			
Ge	32						10	2	2			
As	33						10	2	3			
Se	34						10	2	4			
Br	35						10	2	5			
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6			
Rb	37											1
Sr	38											2
Y	39									1		2
Zr	40									2		2
Nb	41									4		1
Mo	42					Núcleo del kriptón				5		1
Tc	43									5		2
Ru	44									7		1
Rh	45									8		1
Pd	46									10		
Ag	47									10		1
Cd	48									10		2

Configuración electrónica de los átomos de los elementos

Elemento	Número atómico		Población de las subcapas									
			4*d*	4*f*	5*s*	5*p*	5*d*	5*f*	6*s*	6*p*	6*d*	7*s*
In	49		10		2	1						
Sn	50		10		2	2						
Sb	51		10		2	3						
Te	52		10		2	4						
I	53		10		2	5						
Xe	54		10		2	6						
Cs	55		10		2	6			1			
Ba	56		10		2	6			2			
La	57		10		2	6	1		2			
Ce	58		10	1	2	6	1		2			
Pr	59		10	3	2	6			2			
Nd	60		10	4	2	6			2			
Pm	61		10	5	2	6			2			
Sm	62		10	6	2	6			2			
Eu	63		10	7	2	6			2			
Gd	64		10	7	2	6	1		2			
Tb	65		10	9	2	6			2			
Dy	66		10	10	2	6			2			
Ho	67		10	11	2	6			2			
Er	68		10	12	2	6			2			
Tm	69		10	13	2	6			2			
Yb	70		10	14	2	6			2			
Lu	71		10	14	2	6	1		2			
Hf	72		10	14	2	6	2		2			
Ta	73		10	14	2	6	3		2			
W	74		10	14	2	6	4		2			
Re	75	Núcleo del kriptón	10	14	2	6	5		2			
Os	76		10	14	2	6	6		2			
Ir	77		10	14	2	6	7		2			
Pt	78		10	14	2	6	9		1			
Au	79		10	14	2	6	10		1			
Hg	80		10	14	2	6	10		2			
Tl	81		10	14	2	6	10		2	1		
Pb	82		10	14	2	6	10		2	2		
Bi	83		10	14	2	6	10		2	3		
Po	84		10	14	2	6	10		2	4		
At	85		10	14	2	6	10		2	5		
Rn	86		10	14	2	6	10		2	6		
Fr	87		10	14	2	6	10		2	6		1
Ra	88		10	14	2	6	10		2	6		2
Ac	89		10	14	2	6	10		2	6	1	2
Th	90		10	14	2	6	10		2	6	2	2
Pa	91		10	14	2	6	10	2	2	6	1	2
U	92		10	14	2	6	10	3	2	6	1	2
Np	93		10	14	2	6	10	4	2	6	1	2
Pu	94		10	14	2	6	10	6	2	6		2
Am	95		10	14	2	6	10	7	2	6		2
Cm	96		10	14	2	6	10	7	2	6	1	2
Bk	97		10	14	2	6	10	9	2	6		2
Cf	98		10	14	2	6	10	10	2	6		2
Es	99		10	14	2	6	10	11	2	6		2
Fm	100		10	14	2	6	10	12	2	6		2
Md	101		10	14	2	6	10	13	2	6		2
No	102		10	14	2	6	10	14	2	6		2
Lr	103		10	14	2	6	10	14	2	6	1	2
Rf	104		10	14	2	6	10	14	2	6	2	2
Db	105		10	14	2	6	10	14	2	6	3	2
Sg	106		10	14	2	6	10	14	2	6	4	2
Bh	107		10	14	2	6	10	14	2	6	5	2
Hs	108		10	14	2	6	10	14	2	6	6	2
Mt	109		10	14	2	6	10	14	2	6	7	2
Ds	110		10	14	2	6	10	14	2	6	9	1
Rg	111		10	14	2	6	10	14	2	6	10	1

APÉNDICE

C Unidades comunes, equivalencias y factores de conversión

C.1 Unidades fundamentales del sistema SI

En 1790, la Asamblea Nacional Francesa implantó el sistema métrico decimal, el cual se ha modificado muchas veces. El Sistema Internacional de Unidades o *le Système International* (SI), representa una extensión del sistema métrico. Se adoptó en la undécima Conferencia General de Pesas y Medidas en 1960 y, desde entonces, también ha sido modificado. Se construyó a partir de siete unidades básicas, cada una de las cuales representa una cantidad física en particular (tabla I).

Las primeras cinco unidades de la tabla I son de especial utilidad en química general. Se definen de la manera siguiente.

▶ Se han propuesto alternativas para la masa estándar.

1. El *metro* se define como la distancia que viaja la luz en el vacío en 1/299 792 458 segundo.
2. El *kilogramo* representa la masa de un bloque de platino−iridio que se guarda en la Oficina Internacional de Pesas y Medidas en Sèvres, Francia.
3. El *segundo* se definió de nuevo en 1967 como la duración de 9 192 631 760 periodos de cierta línea del espectro de microondas del cesio 133.
4. El *kelvin* es 1/273.16 del intervalo de temperatura entre el cero absoluto y el punto triple del agua.
5. La *mol* es la cantidad de sustancia que contiene tantas entidades como átomos en exactamente 0.012 kg de carbono 12 (12 g de átomos de ^{12}C).

Tabla I Unidades fundamentales SI

Cantidad física	Nombre de la unidad	Símbolo
longitud	metro	m
masa	kilogramo	kg
tiempo	segundo	s
temperatura	kelvin	K
cantidad de sustancia	mol	mol
corriente eléctrica	ampere	A
intensidad luminosa	candela	cd

Prefijos que se utilizan en unidades métricas y unidades SI

Las fracciones decimales y los múltiplos de las unidades métricas y SI se designan con los prefijos listados de la tabla II. Se subrayan las unidades de mayor uso en química general.

Tabla II Prefijos métricos y SI tradicionales

Factor	Prefijo	Símbolo	Factor	Prefijo	Símbolo
10^{12}	tera	T	10^{-1}	deci	d
10^{9}	giga	G	10^{-2}	centi	c
10^{6}	mega	M	10^{-3}	mili	m
10^{3}	kilo	k	10^{-6}	micro	μ
10^{2}	hecto	h	10^{-9}	nano	n
10^{1}	deca	da	10^{-12}	pico	p
			10^{-15}	femto	f
			10^{-18}	atto	a

C.2 Unidades derivadas SI

En el Sistema Internacional de Unidades, todas las cantidades físicas son representadas mediante la combinación apropiada de las unidades fundamentales que aparecen en la tabla I. En la tabla III se proporcionan algunas unidades derivadas de uso frecuente en química general.

Tabla III Unidades derivadas SI

Magnitud física	Nombre de la unidad	Símbolo	Definición
área	metro cuadrado	m^2	
volumen	metro cúbico	m^3	
densidad	kilogramo por metro cúbico	kg/m^3	
fuerza	newton	N	$kg \cdot m/s^2$
presión	pascal	Pa	N/m^2
energía	joule	J	$kg \cdot m^2/s^2$
carga eléctrica	coulomb	C	$A \cdot s$
diferencia de potencial eléctrico	volt	V	$J/(A \cdot s)$

Unidades comunes de masa y peso

1 libra 5 453.59 gramos
1 libra = 453.59 gramos = 0.45359 kilogramo
1 kilogramo = 1000 gramos = 2.205 libras
1 gramo = 10 decigramos = 100 centigramos = 1000 miligramos
1 gramo = 6.022×10^{23} unidades de masa atómica
1 unidad de masa atómica = 1.6606×10^{-24} gramos
1 tonelada corta = 2000 libras = 907.2 kilogramos
1 tonelada larga = 2240 libras
1 tonelada métrica = 1000 kilogramos = 2205 libras

Unidades comunes de longitud

1 pulgada = 2.54 centímetros (exactamente)
1 milla = 5280 pies = 1.609 kilómetros
1 yarda = 36 pulgadas = 0.9144 metro
1 metro = 100 centímetros = 39.37 pulgadas = 3.281 pies = 1.094 yardas
1 kilómetro = 1000 metros = 1094 yardas = 0.6215 milla
1 Ångstrom = 1.0×10^{-8} centímetros = 0.10 nanómetro = 1.10×10^{10} metros = 3.937×10^{-9} pulgadas

Unidades comunes de volumen

1 cuarto = 0.9463 litro **1 litro = 1.056 cuartos**
1 litro = 1 decímetro cúbico = 1000 centímetros cúbicos = 0.001 metro cúbico
1 mililitro = 1 centímetro cúbico = 0.001 litro = 1.056×10^{-3} cuartos
1 pie cúbico = 28.316 litros = 29.902 cuartos = 7.475 galones

Unidades comunes de fuerza* y presión

1 atmosfera = 760 milímetros de mercurio = 1.01325×10^{5} pascales = 1.01325 bar = 14.70 libras por pulgada cuadrada
1 bar = 10^{5} pascales = 0.98692 atm
1 torr = 1 milímetro de mercurio
1 pascal = 1 kg /m · s^2 = 1 N/m^2

*Fuerza: 1 newton (N) = 1 kg · m/s^2, esto es, la fuerza que, cuando se aplica por 1 segundo, imparte a la masa de 1 kilogramo una velocidad de 1 metro por segundo.

Unidades comunes de energía

1 joule = 1 × 10^{7} ergs
1 caloría termoquímica* = 4.184 joules = 4.184×10^{7} ergs = 4.129×10^{-2} litro−atmosfera = 2.612×10^{19} electrón volts
1 erg = 1×10^{-7} joules = 2.3901×10^{-8} calorías
1 electrón volt = 1.6022×10^{-19} joules = 1.6022×10^{-12} ergs = 96.487 kJ/mol†
1 litro−atmosfera = 24.217 calorías = 101.325 joules = 1.01325×10^{9} ergs
1 unidad térmica inglesa = 1055.06 joules = 1.05506×10^{10} ergs = 252.2 calorías

*Cantidad de calor que se necesita para elevar la temperatura de un gramo de agua de 14.5 °C a 15.5 °C

†Hay que subrayar que las demás unidades son consideradas por partícula y deben multiplicarse por 6.022×10^{23} para ser estrictamente comparables.

APÉNDICE

D

Constantes físicas

Cantidad	Símbolo	Unidades tradicionales	Unidades SI
Aceleración de la gravedad	g	980.665 cm/s	9.80665 m/s
Unidad de masa atómica ($\frac{1}{12}$ de la masa de un átomo de ^{12}C)	uma o u	1.660539×10^{-24} g	1.660539×10^{-27} kg
Número de Avogadro	N	$6.02214129 \times 10^{23}$ partículas/mol	$6.02214129 \times 10^{23}$ partículas/mol
Radio de Bohr	a_0	0.52918 Å 5.2918×10^{-9} cm	5.2918×10^{-11} m
Constante de Boltzmann	k	1.3807×10^{-16} erg/K	1.3807×10^{-23} J/K
Relación carga-masa del electrón	e/m	1.75882×10^{8} coulomb/g	1.75882×10^{11} C/kg
Carga electrónica	e	$1.60217656 \times 10^{-19}$ coulomb	$1.60217648 \times 10^{-19}$ C
		4.8033×10^{-10} ues	
Resto de masa del electrón	m_e	9.1094×10^{-28} g 0.00054858 uma	9.1094×10^{-31} kg
Constante de Faraday	F	96,485 coulombs/eq	96,485 C/mol e^-
		23.06 kcal/volt · eq	96,485 J/V · mol e^-
Constante de los gases	R	$0.08206 \frac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$	$8.3145 \frac{\text{kPa}\cdot\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}}$ 8.3145 J/mol · K
Volumen molar (TPE)	V_m	22.414 L/mol	22.414×10^{-3} m^3/mol 22.414 dm^3/mol
Resto de masa del neutrón	m_n	1.67493×10^{-24} g 1.008665 uma	1.67493×10^{-27} kg
Constante de Planck	h	$6.62606957 \times 10^{-27}$ erg · s	$6.62606896 \times 10^{-34}$ J · s
Resto de masa del protón	m_p	1.6726×10^{-24} g 1.007277 uma	1.6726×10^{-27} kg
Constante de Rydberg	R_∞	3.2898×10^{15} ciclos/s	1.09737×10^{7} m^{-1}
		2.17987×10^{-11} erg	2.17987×10^{-18} J
Velocidad de la luz (en el vacío)	c	$2.99792458 \times 10^{10}$ cm/s (186,281 millas por segundo)	2.99792458×10^{8} m/s

$\pi = 3.1416$ $\quad$ $2.303\ R = 4.576$ cal/mol · K = 19.15 J/mol · K

$e = 2.71828$ $\quad$ $2.303\ RT$ (a 25 °C) = 1364 cal/mol = 5709 J/mol

$\ln X = 2.303 \log X$

APÉNDICE

E Constantes físicas de algunas sustancias comunes

Calor específico y capacidad calorífica de algunas sustancias comunes

Sustancia	Calor específico (J/g · °C)	Capacidad calorífica molar (J/mol · °C)
Al(s)	0.900	24.3
Ca(s)	0.653	26.2
Cu(s)	0.385	24.5
Fe(s)	0.444	24.8
Hg(ℓ)	0.138	27.7
H_2O(s), hielo	2.09	37.7
H_2O(ℓ), agua	4.18	75.3
H_2O(g), vapor	2.03	36.4
C_6H_6(ℓ), benceno	1.74	136
C_6H_6(g), benceno	1.04	81.6
C_2H_5OH(ℓ), etanol	2.46	113
C_2H_5OH(g), etanol	0.954	420
$(C_2H_5)_2O$(ℓ), éter dietílico	3.74	172
$(C_2H_5)_2O$(g), éter dietílico	2.35	108

Calor de transformación y temperatura de transformación de algunas sustancias

Sustancia	p. f. (°C)	Calor de fusión (J/g)	ΔH_{fus} (kJ/mol)	p. e. (°C)	Calor de vaporización (J/g)	ΔH_{vap} (kJ/mol)
Al	658	395	10.6	2467	10 520	284
Ca	851	233	9.33	1487	4030	162
Cu	1083	205	13.0	2595	4790	305
H_2O	0.0	334	6.02	100	2260	40.7
Fe	1530	267	14.9	2735	6340	354
Hg	−39	11	23.3	357	292	58.6
CH_4	−182	58.6	0.92	−164	—	—
C_2H_5OH	−117	109	5.02	78.3	855	39.3
C_6H_6	5.48	127	9.92	80.1	395	30.8
$(C_2H_5)_2O$	−116	97.9	7.66	35	351	26.0

Presión de vapor del agua a varias temperaturas

Temperatura (°C)	Presión de vapor (torr)	Temperatura (°C)	Presión de vapor (torr)	Temperatura (°C)	Presión de vapor (torr)	Temperatura (°C)	Presión de vapor (torr)
−10	2.1	21	18.7	51	97.2	81	369.7
−9	2.3	22	19.8	52	102.1	82	384.9
−8	2.5	23	21.1	53	107.2	83	400.6
−7	2.7	24	22.4	54	112.5	84	416.8
−6	2.9	25	23.8	55	118.0	85	433.6
−5	3.2	26	25.2	56	123.8	86	450.9
−4	3.4	27	26.7	57	129.8	87	468.7
−3	3.7	28	28.3	58	136.1	88	487.1
−2	4.0	29	30.0	59	142.6	89	506.1
−1	4.3	30	31.8	60	149.4	90	525.8
0	4.6	31	33.7	61	156.4	91	546.1
1	4.9	32	35.7	62	163.8	92	567.0
2	5.3	33	37.7	63	171.4	93	588.6
3	5.7	34	39.9	64	179.3	94	610.9
4	6.1	35	42.2	65	187.5	95	633.9
5	6.5	36	44.6	66	196.1	96	657.6
6	7.0	37	47.1	67	205.0	97	682.1
7	7.5	38	49.7	68	214.2	98	707.3
8	8.0	39	52.4	69	223.7	99	733.2
9	8.6	40	55.3	70	233.7	100	760.0
10	9.2	41	58.3	71	243.9	101	787.6
11	9.8	42	61.5	72	254.6	102	815.9
12	10.5	43	64.8	73	265.7	103	845.1
13	11.2	44	68.3	74	277.2	104	875.1
14	12.0	45	71.9	75	289.1	105	906.1
15	12.8	46	75.7	76	301.4	106	937.9
16	13.6	47	79.6	77	314.1	107	970.6
17	14.5	48	83.7	78	327.3	108	1004.4
18	15.5	49	88.0	79	341.0	109	1038.9
19	16.5	50	92.5	80	355.1	110	1074.6
20	17.5						

APÉNDICE

F Constantes de ionización de ácidos débiles a 25 °C

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización	K_a	pK_a
Acético	$CH_3COOH \rightleftharpoons H^+ + CH_3COO^-$	1.8×10^{-5}	4.74
Arsénico	$H_3AsO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_4^-$	$2.5 \times 10^{-4} = K_{a1}$	3.60
	$H_2AsO_4^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_4^{2-}$	$5.6 \times 10^{-8} = K_{a2}$	7.25
	$HAsO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + AsO_4^{3-}$	$3.0 \times 10^{-13} = K_{a3}$	12.52
Arsenioso	$H_3AsO_3 \rightleftharpoons H^+ + H_2AsO_3^-$	$6.0 \times 10^{-10} = K_{a1}$	9.22
	$H_2AsO_3^- \rightleftharpoons H^+ + HAsO_3^{2-}$	$3.0 \times 10^{-14} = K_{a2}$	13.52
Benzoico	$C_6H_5COOH \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5COO^-$	6.3×10^{-5}	4.20
Bórico*	$B(OH)_3 \rightleftharpoons H^+ + BO(OH)_2^-$	$7.3 \times 10^{-10} = K_{a1}$	9.14
	$BO(OH)_2^- \rightleftharpoons H^+ + BO_2(OH)^{2-}$	$1.8 \times 10^{-13} = K_{a2}$	12.74
	$BO_2(OH)^{2-} \rightleftharpoons H^+ + BO_3^{3-}$	$1.6 \times 10^{-14} = K_{a3}$	13.80
Carbónico	$H_2CO_3 \rightleftharpoons H^+ + HCO_3^-$	$4.2 \times 10^{-7} = K_{a1}$	6.38
	$HCO_3^- \rightleftharpoons H^+ + CO_3^{2-}$	$4.8 \times 10^{-11} = K_{a2}$	10.32
Cítrico	$C_3H_5O(COOH)_3 \rightleftharpoons H^+ + C_4H_5O_3(COOH)_2^-$	$7.4 \times 10^{-3} = K_{a1}$	2.13
	$C_4H_5O_3(COOH)_2^- \rightleftharpoons H^+ + C_5H_5O_5COOH^{2-}$	$1.7 \times 10^{-5} = K_{a2}$	4.77
	$C_5H_5O_5COOH^{2-} \rightleftharpoons H^+ + C_6H_5O_7^{3-}$	$7.4 \times 10^{-7} = K_{a3}$	6.13
Ciánico	$HOCN \rightleftharpoons H^+ + OCN^-$	3.5×10^{-4}	3.46
Fórmico	$HCOOH \rightleftharpoons H^+ + HCOO^-$	1.8×10^{-4}	3.74
Hidrazoico	$HN_3 \rightleftharpoons H^+ + N_3^-$	1.9×10^{-5}	4.72
Hidrociánico	$HCN \rightleftharpoons H^+ + CN^-$	4.0×10^{-10}	9.40
Hidroflórico	$HF \rightleftharpoons H^+ + F^-$	7.2×10^{-4}	3.14
Peróxido de hidrógeno	$H_2O_2 \rightleftharpoons H^+ + HO_2^-$	2.4×10^{-12}	11.62
Hidrosulfúrico	$H_2S \rightleftharpoons H^+ + HS^2$	$1.0 \times 10^{-7} = K_{a1}$	7.00
	$HS^- \rightleftharpoons H^+ + S^{2-}$	$1.0 \times 10^{-19} = K_{a2}$	19.00
Hipobromoso	$HOBr \rightleftharpoons H^+ + OBr^-$	2.5×10^{-9}	8.60

Ácido	Fórmula y ecuación de ionización			K_a		pK_a
Hipocloroso	$HOCl$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OCl^-$	3.5×10^{-8}		7.46
Hipoyodoso	HOI	$\rightleftharpoons$	$H^+ + OI^-$	2.3×10^{-11}		10.64
Nitroso	HNO_2	$\rightleftharpoons$	$H^+ + NO_2^-$	4.5×10^{-4}		3.35
Oxálico	$(COOH)_2$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + COOCOOH^-$	5.9×10^{-2}	$= K_{a1}$	1.23
	$COOCOOH^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + (COO)_2^{2-}$	6.4×10^{-5}	$= K_{a2}$	4.19
Fenol	HC_6H_5O	$\rightleftharpoons$	$H^+ + C_6H_5O^-$	1.3×10^{-10}		9.89
Fosfórico	H_3PO_4	$\rightleftharpoons$	$H^+ + H_2PO_4^-$	7.5×10^{-3}	$= K_{a1}$	2.12
	$H_2PO_4^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HPO_4^{2-}$	6.2×10^{-8}	$= K_{a2}$	7.21
	HPO_4^{2-}	$\rightleftharpoons$	$H^+ + PO_4^{3-}$	3.6×10^{-13}	$= K_{a3}$	12.44
Fosforoso	H_3PO_3	$\rightleftharpoons$	$H^+ + H_2PO_3^-$	1.6×10^{-2}	$= K_{a1}$	1.80
	$H_2PO_3^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HPO_3^{2-}$	7.0×10^{-7}	$= K_{a2}$	6.15
Selénico	H_2SeO_4	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HSeO_4^-$	Muy grande	$= K_{a1}$	
	$HSeO_4^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + SeO_4^{2-}$	1.2×10^{-2}	$= K_{a2}$	1.92
Selenioso	H_2SeO_3	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HSeO_3^-$	2.7×10^{-3}	$= K_{a1}$	2.57
	$HSeO_3^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + SeO_3^{2-}$	2.5×10^{-7}	$= K_{a2}$	6.60
Sulfúrico	H_2SO_4	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HSO_4^-$	Muy grande	$= K_{a1}$	
	HSO_4^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + SO_4^{2-}$	1.2×10^{-2}	$= K_{a2}$	1.92
Sulfuroso	H_2SO_3	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HSO_3^-$	1.2×10^{-2}	$= K_{a1}$	1.92
	HSO_3^-	$\rightleftharpoons$	$H^+ + SO_3^{2-}$	6.2×10^{-8}	$= K_{a2}$	7.21
Teluroso	H_2TeO_3	$\rightleftharpoons$	$H^+ + HTeO_3^-$	2×10^{-3}	$= K_{a1}$	2.70
	$HTeO_3^-$	$\rightleftharpoons$	$H^+ + TeO_3^{2-}$	1×10^{-8}	$= K_{a2}$	8.00

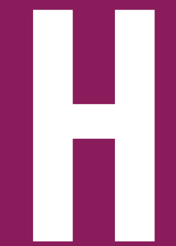
APÉNDICE

G Constantes de ionización de bases débiles a 25 °C

Base	Fórmula y ecuación de ionización					K_b	pK_b
Amoniaco	NH_3	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	NH_4^+	$+ OH^-$	1.8×10^{-5}	7.74
Anilina	$C_6H_5NH_2$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$C_6H_5NH_3^+$	$+ OH^-$	4.2×10^{-10}	9.38
Dimetilamina	$(CH_3)_2NH$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$(CH_3)_2NH_2^+$	$+ OH^-$	7.4×10^{-4}	3.13
Etilendiamina	$(CH_2)_2(NH_2)_2$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$(CH_2)_2(NH_2)_2H^+$	$+ OH^-$	$8.5 \times 10^{-5} = K_{b1}$	4.07
	$(CH_2)_2(NH_2)_2H^+$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$(CH_2)_2(NH_2)_2H_2^{2+}$	$+ OH^-$	$2.7 \times 10^{-8} = K_{b2}$	7.57
Hidracina	N_2H_4	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$N_2H_5^+$	$+ OH^-$	$8.5 \times 10^{-7} = K_{b1}$	6.07
	$N_2H_5^+$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$N_2H_6^{2+}$	$+ OH^-$	$8.9 \times 10^{-16} = K_{b2}$	15.05
Hidroxilamina	NH_2OH	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	NH_3OH^+	$+ OH^-$	6.6×10^{-9}	8.18
Metilamina	CH_3NH_2	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$CH_3NH_3^+$	$+ OH^-$	5.0×10^{-4}	3.30
Piridina	C_5H_5N	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$C_5H_5NH^+$	$+ OH^-$	1.5×10^{-9}	8.82
Trimetilamina	$(CH_3)_3N$	$+ H_2O$	$\rightleftharpoons$	$(CH_3)_3NH^+$	$+ OH^-$	7.4×10^{-5}	4.13

Constantes del producto de solubilidad de algunos compuestos inorgánicos a 25 °C

APÉNDICE



Sustancia	K_{ps}
Compuestos de aluminio	
$AlAsO_4$	1.6×10^{-16}
$Al(OH)_3$	1.9×10^{-33}
$AlPO_4$	1.3×10^{-20}
Compuestos de antimonio	
Sb_2S_3	1.6×10^{-93}
Compuestos de bario	
$Ba_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-13}
$BaCO_3$	8.1×10^{-9}
$BaC_2O_4 \cdot 2H_2O$*	1.1×10^{-7}
$BaCrO_4$	2.0×10^{-10}
BaF_2	1.7×10^{-6}
$Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$*	5.0×10^{-3}
$Ba_3(PO_4)_2$	1.3×10^{-29}
$BaSeO_4$	2.8×10^{-11}
$BaSO_3$	8.0×10^{-7}
$BaSO_4$	1.1×10^{-10}
Compuestos de bismuto	
$BiOCl$	7.0×10^{-9}
$BiO(OH)$	1.0×10^{-12}
$Bi(OH)_3$	3.2×10^{-40}
BiI_3	8.1×10^{-19}
$BiPO_4$	1.3×10^{-23}
Bi_2S_3	1.6×10^{-72}
Compuestos de cadmio	
$Cd_3(AsO_4)_2$	2.2×10^{-32}
$CdCO_3$	2.5×10^{-14}
$Cd(CN)_2$	1.0×10^{-8}
$Cd_2[Fe(CN)_6]$	3.2×10^{-17}
$Cd(OH)_2$	1.2×10^{-14}
CdS	3.6×10^{-29}
Compuestos de calcio	
$Ca_3(AsO_4)_2$	6.8×10^{-19}
$CaCO_3$	4.8×10^{-9}
$CaCrO_4$	7.1×10^{-4}
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$*	2.3×10^{-9}
Compuestos de calcio (cont.)	
CaF_2	3.9×10^{-11}
$Ca(OH)_2$	7.9×10^{-6}
$CaHPO_4$	2.7×10^{-7}
$Ca(H_2PO_4)_2$	1.0×10^{-3}
$Ca_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-25}
$CaSO_3 \cdot 2H_2O$*	1.3×10^{-8}
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$*	2.4×10^{-5}
Compuestos de cromo	
$CrAsO_4$	7.8×10^{-21}
$Cr(OH)_3$	6.7×10^{-31}
$CrPO_4$	2.4×10^{-23}
Compuestos de cobalto	
$Co_3(AsO_4)_2$	7.6×10^{-29}
$CoCO_3$	8.0×10^{-13}
$Co(OH)_2$	2.5×10^{-16}
CoS (α)	5.9×10^{-21}
CoS (β)	8.7×10^{-23}
$Co(OH)_3$	4.0×10^{-45}
Co_2S_3	2.6×10^{-124}
Compuestos de cobre	
$CuBr$	5.3×10^{-9}
$CuCl$	1.9×10^{-7}
$CuCN$	3.2×10^{-20}
Cu_2O ($Cu^+ + OH^-$)†	1.0×10^{-14}
CuI	5.1×10^{-12}
Cu_2S	1.6×10^{-48}
$CuSCN$	1.6×10^{-11}
$Cu_3(AsO_4)_2$	7.6×10^{-36}
$CuCO_3$	2.5×10^{-10}
$Cu_2[Fe(CN)_6]$	1.3×10^{-16}
$Cu(OH)_2$	1.6×10^{-19}
CuS	8.7×10^{-36}
Compuestos de oro	
$AuBr$	5.0×10^{-17}
$AuCl$	2.0×10^{-13}

Sustancia	K_{ps}	Sustancia	K_{ps}
Compuestos de oro (cont.)		***Compuestos de mercurio (cont.)***	
AuI	1.6×10^{-23}	HgI_2	4.0×10^{-29}
$AuBr_3$	4.0×10^{-36}	HgS	3.0×10^{-53}
$AuCl_3$	3.2×10^{-25}	***Compuestos de níquel***	
$Au(OH)_3$	1.0×10^{-53}	$Ni_3(AsO_4)_2$	1.9×10^{-26}
AuI_3	1.0×10^{-46}	$NiCO_3$	6.6×10^{-9}
Compuestos de hierro		$Ni(CN)_2$	3.0×10^{-23}
$FeCO_3$	3.5×10^{-11}	$Ni(OH)_2$	2.8×10^{-16}
$Fe(OH)_2$	7.9×10^{-15}	NiS (α)	3.0×10^{-21}
FeS	4.9×10^{-18}	NiS (β)	1.0×10^{-26}
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3$	3.0×10^{-41}	NiS (γ)	2.0×10^{-28}
$Fe(OH)_3$	6.3×10^{-38}	***Compuestos de plata***	
Fe_2S_3	1.4×10^{-88}	Ag_3AsO_4	1.1×10^{-20}
Compuestos de plomo		AgBr	3.3×10^{-13}
$Pb_3(AsO_4)_2$	4.1×10^{-36}	Ag_2CO_3	8.1×10^{-12}
$PbBr_2$	6.3×10^{-6}	AgCl	1.8×10^{-10}
$PbCO_3$	1.5×10^{-13}	Ag_2CrO_4	9.0×10^{-12}
$PbCl_2$	1.7×10^{-5}	AgCN	1.2×10^{-16}
$PbCrO_4$	1.8×10^{-14}	$Ag_4[Fe(CN)_6]$	1.6×10^{-41}
PbF_2	3.7×10^{-8}	Ag_2O ($Ag^+ + OH^-$)†	2.0×10^{-8}
$Pb(OH)_2$	2.8×10^{-16}	AgI	1.5×10^{-16}
PbI_2	8.7×10^{-9}	Ag_3PO_4	1.3×10^{-20}
$Pb_3(PO_4)_2$	3.0×10^{-44}	Ag_2SO_3	1.5×10^{-14}
$PbSeO_4$	1.5×10^{-7}	Ag_2SO_4	1.7×10^{-5}
$PbSO_4$	1.8×10^{-8}	Ag_2S	1.0×10^{-49}
PbS	8.4×10^{-28}	AgSCN	1.0×10^{-12}
Compuestos de magnesio		***Compuestos de estroncio***	
$Mg_3(AsO_4)_2$	2.1×10^{-20}	$Sr_3(AsO_4)_2$	1.3×10^{-18}
$MgCO_3 \cdot 3H_2O$*	4.0×10^{-5}	$SrCO_3$	9.4×10^{-10}
MgC_2O_4	8.6×10^{-5}	$SrC_2O_4 \cdot 2H_2O$*	5.6×10^{-8}
MgF_2	6.4×10^{-9}	$SrCrO_4$	3.6×10^{-5}
$Mg(OH)_2$	1.5×10^{-11}	$Sr(OH)_2 \cdot 8H_2O$*	3.2×10^{-4}
$MgNH_4PO_4$	2.5×10^{-12}	$Sr_3(PO_4)_2$	1.0×10^{-31}
Compuestos de manganeso		$SrSO_3$	4.0×10^{-8}
$Mn_3(AsO_4)_2$	1.9×10^{-11}	$SrSO_4$	2.8×10^{-7}
$MnCO_3$	1.8×10^{-11}	***Compuestos de estaño***	
$Mn(OH)_2$	4.6×10^{-14}	$Sn(OH)_2$	2.0×10^{-26}
MnS	5.1×10^{-15}	SnI_2	1.0×10^{-4}
$Mn(OH)_3$	$\approx 1.0 \times 10^{-36}$	SnS	1.0×10^{-28}
Compuestos de mercurio		$Sn(OH)_4$	1.0×10^{-57}
Hg_2Br_2	1.3×10^{-22}	SnS_2	1.0×10^{-70}
Hg_2CO_3	8.9×10^{-17}	***Compuestos de zinc***	
Hg_2Cl_2	1.1×10^{-18}	$Zn_3(AsO_4)_2$	1.1×10^{-27}
Hg_2CrO_4	5.0×10^{-9}	$ZnCO_3$	1.5×10^{-11}
Hg_2I_2	4.5×10^{-29}	$Zn(CN)_2$	8.0×10^{-12}
$Hg_2O \cdot H_2O$*		$Zn_2[Fe(CN)_6]$	4.1×10^{-16}
($Hg_2^{2+} + 2OH^-$)†	1.6×10^{-23}	$Zn(OH)_2$	4.5×10^{-17}
Hg_2SO_4	6.8×10^{-7}	$Zn_3(PO_4)_2$	9.1×10^{-33}
Hg_2S	5.8×10^{-44}	ZnS	1.1×10^{-21}
$Hg(CN)_2$	3.0×10^{-23}		
$Hg(OH)_2$	2.5×10^{-26}		

*En general, $[H_2O]$ no aparece en las constantes al equilibrio para solución acuosa y, por lo tanto, tampoco aparece en las expresiones de K_{ps} de sólidos hidratados.

†Los óxidos se disuelven en agua en cantidades muy pequeñas para generar los iones indicados entre paréntesis. Los hidróxidos sólidos son inestables y se descomponen en óxidos luego de formarse.

APÉNDICE

I

Constantes de disociación de algunos iones complejos

Equilibrio de disociación	K_d
$[AgBr_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2Br^-$	7.8×10^{-8}
$[AgCl_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2Cl^-$	4.0×10^{-6}
$[Ag(CN)_2]^- \rightleftharpoons Ag^+ + 2CN^-$	1.8×10^{-19}
$[Ag(S_2O_3)_2]^{3-} \rightleftharpoons Ag^+ + 2S_2O_3^{2-}$	5.0×10^{-14}
$[Ag(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + 2NH_3$	6.3×10^{-8}
$[Ag(en)]^+ \rightleftharpoons Ag^+ + en^*$	1.0×10^{-5}
$[AlF_6]^{3-} \rightleftharpoons Al^{3+} + 6F^-$	2.0×10^{-24}
$[Al(OH)_4]^- \rightleftharpoons Al^{3+} + 4OH^-$	1.3×10^{-34}
$[Au(CN)_2]^- \rightleftharpoons Au^+ + 2CN^-$	5.0×10^{-39}
$[Cd(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4CN^-$	7.8×10^{-18}
$[CdCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4Cl^-$	1.0×10^{-4}
$[Cd(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cd^{2+} + 4NH_3$	1.0×10^{-7}
$[Co(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 6NH_3$	1.3×10^{-5}
$[Co(NH_3)_6]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 6NH_3$	2.2×10^{-34}
$[Co(en)_3]^{2+} \rightleftharpoons Co^{2+} + 3en^*$	1.5×10^{-14}
$[Co(en)_3]^{3+} \rightleftharpoons Co^{3+} + 3en^*$	2.0×10^{-49}
$[Cu(CN)_2]^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2CN^-$	1.0×10^{-16}
$[CuCl_2]^- \rightleftharpoons Cu^+ + 2Cl^-$	1.0×10^{-5}
$[Cu(NH_3)_2]^+ \rightleftharpoons Cu^+ + 2NH_3$	1.4×10^{-11}
$[Cu(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_3$	8.5×10^{-13}
$[Fe(CN)_6]^{4-} \rightleftharpoons Fe^{2+} + 6CN^-$	1.3×10^{-37}
$[Fe(CN)_6]^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 6CN^-$	1.3×10^{-44}
$[HgCl_4]^{2-} \rightleftharpoons Hg^{2+} + 4Cl^-$	8.3×10^{-16}
$[Ni(CN)_4]^{2-} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 4CN^-$	1.0×10^{-31}
$[Ni(NH_3)_6]^{2+} \rightleftharpoons Ni^{2+} + 6NH_3$	1.8×10^{-9}
$[Zn(OH)_4]^{2-} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4OH^-$	3.5×10^{-16}
$[Zn(NH_3)_4]^{2+} \rightleftharpoons Zn^{2+} + 4NH_3$	3.4×10^{-10}

*La abreviatura "en" representa a la etilendiamina, $H_2NCH_2CH_2NH_2$.

APÉNDICE J

Potenciales estándar de reducción en solución acuosa a 25 °C

Solución ácida	Potencial estándar de reducción, E^0 (volts)
$Li^+(ac) + e^- \longrightarrow Li(s)$	−3.045
$K^+(ac) + e^- \longrightarrow K(s)$	−2.925
$Rb^+(ac) + e^- \longrightarrow Rb(s)$	−2.925
$Ba^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ba(s)$	−2.90
$Sr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sr(s)$	−2.89
$Ca^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ca(s)$	−2.87
$Na^+(ac) + e^- \longrightarrow Na(s)$	−2.714
$Mg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mg(s)$	−2.37
$H_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2H^-(ac)$	−2.25
$Al^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Al(s)$	−1.66
$Zr^{4+}(ac) + 4e^- \longrightarrow Zr(s)$	−1.53
$ZnS(s) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + S^{2-}(ac)$	−1.44
$CdS(s) + 2e^- \longrightarrow Cd(s) + S^{2-}(ac)$	−1.21
$V^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow V(s)$	−1.18
$Mn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn(s)$	−1.18
$FeS(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + S^{2-}(ac)$	−1.01
$Cr^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.91
$Zn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s)$	−0.763
$Cr^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Cr(s)$	−0.74
$HgS(s) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg(\ell) + H_2S(g)$	−0.72
$Ga^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Ga(s)$	−0.53
$2CO_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow (COOH)_2(ac)$	−0.49
$Fe^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Fe(s)$	−0.44
$Cr^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Cr^{2+}(ac)$	−0.41
$Cd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cd(s)$	−0.403
$Se(s) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2Se(ac)$	−0.40
$PbSO_4(s) + 2e^- \longrightarrow Pb(s) + SO_4^{2-}(ac)$	−0.356
$Tl^+(ac) + e^- \longrightarrow Tl(s)$	−0.34
$Co^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Co(s)$	−0.28
$Ni^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni(s)$	−0.25
$[SnF_6]^{2-}(ac) + 4e^- \longrightarrow Sn(s) + 6F^-(ac)$	−0.25

Solución ácida	Potencial estándar de reducción, E^0 (volts)
$AgI(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + I^-(ac)$	−0.15
$Sn^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn(s)$	−0.14
$Pb^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb(s)$	−0.126
$N_2O(g) + 6H^+(ac) + H_2O + 4e^- \longrightarrow 2NH_3OH^+(ac)$	−0.05
$2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2(g)$ (electrodo de referencia)	0.000
$AgBr(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Br^-(ac)$	0.10
$S(s) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2S(ac)$	0.14
$Sn^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Sn^{2+}(ac)$	0.15
$Cu^{2+}(ac) + e^- \longrightarrow Cu^+(ac)$	0.153
$SO_4{}^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2SO_3(ac) + H_2O$	0.17
$SO_4{}^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow SO_2(g) + 2H_2O$	0.20
$AgCl(s) + e^- \longrightarrow Ag(s) + Cl^-(ac)$	0.222
$Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(\ell) + 2Cl^-(ac)$	0.27
$Cu^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.337
$[RhCl_6]^{3-}(ac) + 3e^- \longrightarrow Rh(s) + 6Cl^-(ac)$	0.44
$Cu^+(ac) + e^- \longrightarrow Cu(s)$	0.521
$TeO_2(s) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow Te(s) + 2H_2O$	0.529
$I_2(s) + 2e^- \longrightarrow 2I^-(ac)$	0.535
$H_3AsO_4(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_3AsO_3(ac) + H_2O$	0.58
$[PtCl_6]^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow [PtCl_4]^{2-}(ac) + 2Cl^-(ac)$	0.68
$O_2(g) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow H_2O_2(ac)$	0.682
$[PtCl_4]^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pt(s) + 4Cl^-(ac)$	0.73
$SbCl_6{}^-(ac) + 2e^- \longrightarrow SbCl_4{}^-(ac) + 2Cl^-(ac)$	0.75
$Fe^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Fe^{2+}(ac)$	0.771
$Hg_2{}^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow 2Hg(\ell)$	0.789
$Ag^+(ac) + e^- \longrightarrow Ag(s)$	0.7994
$Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg(\ell)$	0.855
$2Hg^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Hg_2{}^{2+}(ac)$	0.920
$NO_3{}^-(ac) + 3H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow HNO_2(ac) + H_2O$	0.94
$NO_3{}^-(ac) + 4H^+(ac) + 3e^- \longrightarrow NO(g) + 2H_2O$	0.96
$Pd^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pd(s)$	0.987
$AuCl_4{}^-(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s) + 4Cl^-(ac)$	1.00
$Br_2(\ell) + 2e^- \longrightarrow 2Br^-(ac)$	1.08
$ClO_4{}^-(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow ClO_3{}^-(ac) + H_2O$	1.19
$IO_3{}^-(ac) + 6H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}I_2(ac) + 3H_2O$	1.195
$Pt^{2+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pt(s)$	1.2
$O_2(g) + 4H^+(ac) + 4e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.229
$MnO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 2H_2O$	1.23
$N_2H_5{}^+(ac) + 3H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2NH_4{}^+(ac)$	1.24
$Cr_2O_7{}^{2-}(ac) + 14H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow 2Cr^{3+}(ac) + 7H_2O$	1.33
$Cl_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2Cl^-(ac)$	1.360
$BrO_3{}^-(ac) + 6H^+(ac) + 6e^- \longrightarrow Br^-(ac) + 3H_2O$	1.44
$ClO_3{}^-(ac) + 6H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow \frac{1}{2}Cl_2(g) + 3H_2O$	1.47
$Au^{3+}(ac) + 3e^- \longrightarrow Au(s)$	1.50

Solución básica	Potencial estándar de reducción, E^0 (volts)
$MnO_4^-(ac) + 8H^+(ac) + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+}(ac) + 4H_2O$	1.507
$NaBiO_3(s) + 6H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Bi^{3+}(ac) + Na^+(ac) + 3H_2O$	1.6
$Ce^{4+}(ac) + e^- \longrightarrow Ce^{3+}(ac)$	1.61
$2HOCl(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Cl_2(g) + 2H_2O$	1.63
$Au^+(ac) + e^- \longrightarrow Au(s)$	1.68
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(ac) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow PbSO_4(s) + 2H_2O$	1.685
$NiO_2(s) + 4H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow Ni^{2+}(ac) + 2H_2O$	1.7
$H_2O_2(ac) + 2H^+(ac) + 2e^- \longrightarrow 2H_2O$	1.77
$Pb^{4+}(ac) + 2e^- \longrightarrow Pb^{2+}(ac)$	1.8
$Co^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow Co^{2+}(ac)$	1.82
$F_2(g) + 2e^- \longrightarrow 2F^-(ac)$	2.87
$SiO_3^{2-}(ac) + 3H_2O + 4e^- \longrightarrow Si(s) + 6OH^-(ac)$	−1.70
$Cr(OH)_3(s) + 3e^- \longrightarrow Cr(s) + 3OH^-(ac)$	−1.30
$[Zn(CN)_4]^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4CN^-(ac)$	−1.26
$Zn(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 2OH^-(ac)$	−1.245
$[Zn(OH)_4]^{2-}(ac) + 2e^- \longrightarrow Zn(s) + 4OH^-(ac)$	−1.22
$N_2(g) + 4H_2O + 4e^- \longrightarrow N_2H_4(ac) + 4OH^-(ac)$	−1.15
$SO_4^{2-}(ac) + H_2O + 2e^- \longrightarrow SO_3^{2-}(ac) + 2OH^-(ac)$	−0.93
$Fe(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Fe(s) + 2OH^-(ac)$	−0.877
$2NO_3^-(ac) + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow N_2O_4(g) + 4OH^-(ac)$	−0.85
$2H_2O + 2e^- \longrightarrow H_2(g) + 2OH^-(ac)$	−0.828
$Fe(OH)_3(s) + e^- \longrightarrow Fe(OH)_2(s) + OH^-(ac)$	−0.56
$S(s) + 2e^- \longrightarrow S^{2-}(ac)$	−0.48
$Cu(OH)_2(s) + 2e^- \longrightarrow Cu(s) + 2OH^-(ac)$	−0.36
$CrO_4^{2-}(ac) + 4H_2O + 3e^- \longrightarrow Cr(OH)_3(s) + 5OH^-(ac)$	−0.12
$MnO_2(s) + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Mn(OH)_2(s) + 2OH^-(ac)$	−0.05
$NO_3^-(ac) + H_2O + 2e^- \longrightarrow NO_2^-(ac) + 2OH^-(ac)$	0.01
$O_2(g) + H_2O + 2e^- \longrightarrow OOH^-(ac) + OH^-(ac)$	0.076
$HgO(s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Hg(\ell) + 2OH^-(ac)$	0.0984
$[Co(NH_3)_6]^{3+}(ac) + e^- \longrightarrow [Co(NH_3)_6]^{2+}(ac)$	0.10
$N_2H_4(ac) + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow 2NH_3(ac) + 2OH^-(ac)$	0.10
$2NO_2^-(ac) + 3H_2O + 4e^- \longrightarrow N_2O(g) + 6OH^-(ac)$	0.15
$Ag_2O(s) + H_2O + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + 2OH^-(ac)$	0.34
$ClO_4^-(ac) + H_2O + 2e^- \longrightarrow ClO_3^-(ac) + 2OH^-(ac)$	0.36
$O_2(g) + 2H_2O + 4e^- \longrightarrow 4OH^-(ac)$	0.40
$Ag_2CrO_4(s) + 2e^- \longrightarrow 2Ag(s) + CrO_4^{2-}(ac)$	0.446
$NiO_2(s) + 2H_2O + 2e^- \longrightarrow Ni(OH)_2(s) + 2OH^-(ac)$	0.49
$MnO_4^-(ac) + e^- \longrightarrow MnO_4^{2-}(ac)$	0.564
$MnO_4^-(ac) + 2H_2O + 3e^- \longrightarrow MnO_2(s) + 4OH^-(ac)$	0.588
$ClO_3^-(ac) + 3H_2O + 6e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 6OH^-(ac)$	0.62
$2NH_2OH(ac) + 2e^- \longrightarrow N_2H_4(ac) + 2OH^-(ac)$	0.74
$OOH^-(ac) + H_2O + 2e^- \longrightarrow 3OH^-(ac)$	0.88
$ClO^-(ac) + H_2O + 2e^- \longrightarrow Cl^-(ac) + 2OH^-(ac)$	0.89

APÉNDICE

K

Valores termodinámicos seleccionados a 298.15 K

Especie	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol · K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Aluminio			
Al(s)	0	28.3	0
$AlCl_3$(s)	−704.2	110.7	−628.9
Al_2O_3(s)	−1676	50.92	−1582
Azufre			
S(s, rómbico)	0	31.8	0
S(g)	278.8	167.8	238.3
S_2Cl_2(g)	−18	331	−31.8
SF_6(g)	−1209	291.7	−1105
H_2S(g)	−20.6	205.7	−33.6
SO_2(g)	−296.8	248.1	−300.2
SO_3(g)	−395.6	256.6	−371.1
$SOCl_2(\ell)$	−206	—	—
$SO_2Cl_2(\ell)$	−389	—	—
$H_2SO_4(\ell)$	−814.0	156.9	−690.1
H_2SO_4(ac)	−907.5	17	−742.0
Bario			
$BaCl_2$(s)	−860.1	126	−810.9
$BaSO_4$(s)	−1465	132	−1353
Berilio			
Be(s)	0	9.54	0
$Be(OH)_2$(s)	−907.1	—	—
Bromo			
Br(g)	111.8	174.9	82.4
$Br_2(\ell)$	0	152.23	0
Br_2(g)	30.91	245.4	3.14
BrF_3(g)	−255.6	292.4	−229.5
HBr(g)	−36.4	198.59	−53.43
Calcio			
Ca(s)	0	41.6	0
Ca(g)	192.6	154.8	158.9
Ca^{2+}(g)	1920	—	—
CaC_2(s)	−62.8	70.3	−67.8
$CaCO_3$(s)	−1207	92.9	−1129
$CaCl_2$(s)	−795.0	114	−750.2
CaF_2(s)	−1215	68.87	−1162
CaH_2(s)	−189	42	−150
CaO(s)	−635.5	40	−604.2
CaS(s)	−482.4	56.5	−477.4
$Ca(OH)_2$(s)	−986.6	76.1	−896.8
$Ca(OH)_2$(ac)	−1002.8	76.15	−867.6
$CaSO_4$(s)	−1433	107	−1320
Carbono			
C(s, grafito)	0	5.740	0
C(s, diamante)	1.897	2.38	2.900
C(g)	716.7	158.0	671.3
$CCl_4(\ell)$	−135.4	216.4	−65.27
CCl_4(g)	−103	309.7	−60.63
$CHCl_3(\ell)$	−134.5	202	−73.72
$CHCl_3$(g)	−103.1	295.6	−70.37
CH_4(g)	−74.81	186.2	−50.75
C_2H_2(g)	226.7	200.8	209.2
C_2H_4(g)	52.26	219.5	68.12
C_2H_6(g)	−84.86	229.5	−32.9
C_3H_8(g)	−103.8	269.9	−23.49
$C_6H_6(\ell)$	49.03	172.8	124.5
$C_8H_{18}(\ell)$	−268.8	—	—
$C_2H_5OH(\ell)$	−277.7	161	−174.9
C_2H_5OH(g)	−235.1	282.6	−168.6
CO(g)	−110.5	197.6	−137.2
CO_2(g)	−393.5	213.6	−394.4
CS_2(g)	117.4	237.7	67.15
$COCl_2$(g)	−223.0	289.2	−210.5
Cesio			
Cs^+(ac)	−248	133	−282.0
CsF(ac)	−568.6	123	−558.5
Cloro			
Cl(g)	121.7	165.1	105.7
Cl^-(g)	−226	—	—
Cl_2(g)	0	223.0	0
HCl(g)	−92.31	186.8	−95.30
HCl(ac)	−167.4	55.10	−131.2

Especie	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol · K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Cobre			
Cu(s)	0	33.15	0
CuO(s)	−157	42.63	−130
Cromo			
Cr(s)	0	23.8	0
$(NH_4)_2Cr_2O_7$(s)	−1807	—	—
Estaño			
Sn(s, blanco)	0	51.55	0
Sn(s, gris)	−2.09	44.1	0.13
$SnCl_2$(s)	−350	—	—
$SnCl_4$(ℓ)	−511.3	258.6	−440.2
$SnCl_4$(g)	−471.5	366	−432.2
SnO_2(s)	−580.7	52.3	−519.7
Flúor			
F^-(g)	−322	—	—
F^-(ac)	−332.6	—	−278.8
F(g)	78.99	158.6	61.92
F_2(g)	0	202.7	0
HF(g)	−271	173.7	−273
HF(ac)	−320.8	—	−296.8
Fósforo			
P(g)	314.6	163.1	278.3
P_4(s, blanco)	0	177	0
P_4(s, rojo)	−73.6	91.2	−48.5
PCl_3(g)	−306.4	311.7	−286.3
PCl_5(g)	−398.9	353	−324.6
PH_3(g)	5.4	210.1	13
P_4O_{10}(s)	−2984	228.9	−2698
H_3PO_4(s)	−1281	110.5	−1119
Hidrógeno			
H(g)	218.0	114.6	203.3
H_2(g)	0	130.6	0
H_2O(ℓ)	−285.8	69.91	−237.2
H_2O(g)	−241.8	188.7	−228.6
H_2O_2(ℓ)	−187.8	109.6	−120.4
Hierro			
Fe(s)	0	27.3	0
FeO(s)	−272	—	—
Fe_2O_3(s, hematita)	−824.2	87.40	−742.2
Fe_3O_4(s, magnetita)	−1118	146	−1015
FeS_2(s)	−177.5	122.2	−166.7
$Fe(CO)_5$(ℓ)	−774.0	338	−705.4
$Fe(CO)_5$(g)	−733.8	445.2	−697.3
Litio			
Li(s)	0	28.0	0
LiOH(s)	−487.23	50	−443.9
LiOH(ac)	−508.4	4	−451.1
Magnesio			
Mg(s)	0	32.5	0
$MgCl_2$(s)	−641.8	89.5	−592.3
MgO(s)	−601.8	27	−569.6

Especie	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol · K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
$Mg(OH)_2$(s)	−924.7	63.14	−833.7
MgS(s)	−347	—	—
Mercurio			
Hg(ℓ)	0	76.02	0
$HgCl_2$(s)	−224	146	−179
HgO(s, rojo)	−90.83	70.29	−58.56
HgS(s, rojo)	−58.2	82.4	−50.6
Níquel			
Ni(s)	0	30.1	0
$Ni(CO)_4$(g)	−602.9	410.4	−587.3
NiO(s)	−244	38.6	−216
Nitrógeno			
N_2(g)	0	191.5	0
N(g)	472.704	153.19	455.579
NH_3(g)	−46.11	192.3	−16.5
N_2H_4(ℓ)	50.63	121.2	149.2
$(NH_4)_3AsO_4$(ac)	−1268	—	—
NH_4Cl(s)	−314.4	94.6	−201.5
NH_4Cl(ac)	−300.2	—	—
NH_4I(s)	−201.4	117	−113
NH_4NO_3(s)	−365.6	151.1	−184.0
NO(g)	90.25	210.7	86.57
NO_2(g)	33.2	240.0	51.30
N_2O(g)	82.05	219.7	104.2
N_2O_4(g)	9.16	304.2	97.82
N_2O_5(g)	11	356	115
N_2O_5(s)	−43.1	178	114
NOCl(g)	52.59	264	66.36
HNO_3(ℓ)	−174.1	155.6	−80.79
HNO_3(g)	−135.1	266.2	−74.77
HNO_3(ac)	−206.6	146	−110.5
Oxígeno			
O(g)	249.2	161.0	231.8
O_2(g)	0	205.0	0
O_3(g)	143	238.8	163
OF_2(g)	23	246.6	41
Plata			
Ag(s)	0	42.55	0
Plomo			
Pb(s)	0	64.81	0
$PbCl_2$(s)	−359.4	136	−314.1
PbO(s, amarillo)	−217.3	68.70	−187.9
$Pb(OH)_2$(s)	−515.9	88	−420.9
PbS(s)	−100.4	91.2	−98.7
Potasio			
K(s)	0	63.6	0
KCl(s)	−436.5	82.6	−408.8
$KClO_3$(s)	−391.2	143.1	−289.9
KI(s)	−327.9	106.4	−323.0
KOH(s)	−424.7	78.91	−378.9
KOH(ac)	−481.2	92.0	−439.6

Especie	ΔH_f^0 (kJ/mol)	S^0 (J/mol · K)	ΔG_f^0 (kJ/mol)
Rubidio			
Rb(s)	0	76.78	0
RbOH(ac)	−481.16	110.75	−441.24
Silicio			
Si(s)	0	18.8	0
$SiBr_4(\ell)$	−457.3	277.8	−443.9
SiC(s)	−65.3	16.6	−62.8
$SiCl_4(g)$	−657.0	330.6	−617.0
$SiH_4(g)$	34.3	204.5	56.9
$SiF_4(g)$	−1615	282.4	−1573
$SiI_4(g)$	−132	—	—
$SiO_2(s)$	−910.9	41.84	−856.7
$H_2SiO_3(s)$	−1189	134	−1092
$Na_2SiO_3(s)$	−1079	—	—
$H_2SiF_6(ac)$	−2331	—	—
Sodio			
Na(s)	0	51.0	0
Na(g)	108.7	153.6	78.11
$Na^+(g)$	601	—	—
NaBr(s)	−359.9	—	—
NaCl(s)	−411.0	72.38	−384
NaCl(ac)	−407.1	115.5	−393.0
$Na_2CO_3(s)$	−1131	136	−1048
NaOH(s)	−426.7	—	—
NaOH(ac)	−469.6	49.8	−419.2
Titanio			
$TiCl_4(\ell)$	−804.2	252.3	−737.2
$TiCl_4(g)$	−763.2	354.8	−726.8
Wolframio			
W(s)	0	32.6	0
$WO_3(s)$	−842.9	75.90	−764.1
Yodo			
I(g)	106.6	180.66	70.16
$I_2(s)$	0	116.1	0
$I_2(g)$	62.44	260.6	19.36
ICl(g)	17.78	247.4	−5.52
HI(g)	26.5	206.5	1.72
Zinc			
ZnO(s)	−348.3	43.64	−318.3
ZnS(s)	−205.6	57.7	−201.3

APÉNDICE

L Respuestas a los ejercicios numéricos pares seleccionados

Capítulo 1

30. ***a)*** 423.<u>006</u> mL = 4.23006 × 10^2 mL (6 ci. sig)
b) 0.001<u>0</u>73<u>0</u>4<u>0</u> g = 2.073040 × 10^{-3} g (7 ci. sig.)
c) 1<u>0</u>81.<u>0</u>2 libras = 1.08102 × 10^3 libras (6 ci. sig.)
32. ***a)*** 50 600 ***b)*** 0.0004060 ***c)*** 0.1610 ***d)*** 0.000206 ***e)*** 90 000. ***f)*** 0.0009000
34. 3 × 10^4 cm^3
36. ***a)*** 0.4534 km ***b)*** 3.63 × 10^4 m ***c)*** 4.87 × 10^5 g ***d)*** 1.32 × 10^3 mL ***e)*** 5.59 L ***f)*** 6.251 × 10^6 cm^3
38. 82.42 centavos/L
40. ***a)*** 21.2 L ***b)*** 2.11 pt ***c)*** 0.4252 km/L
42. 57.3%
44. ***a)*** 9.0 cuartos ***b)*** 88.5 km/hr ***c)*** 73 s
46. 1.65 g/cm^3
48 ***a)*** 42.2 cm^3 ***b)*** 3.48 cm ***c)*** 1.37 pulg
50. 504 m
52. 3.2 × 10^2 g
54. ***a)*** −9.4 °C ***b)*** 273.8 K ***c)*** 130 °F ***d)*** 52.3 °F
56. ***c)*** 285.3 °R
58. Para el Al, 660.4 ºC y 1221 ºF; para el Ag, 961.9 ºC y 1763 ºF
60. 39.8 ºC, 312.1 K
62. 1440 J
64. ***a)*** 9.12 × 10^5 J ***b)*** 11.8 ºC
66. 0.49 J/gºC
68. ***a)*** 62.7 toneladas de mena ***b)*** 69.3 kg de mena
70. 7.16 m
72. 110 mg de medicamento (2 ci. sig.)
74. 500 mL (1 ci. sig.)
84. 4.79 × 10^7 átomos

Capítulo 2

24. 1.070
28. ***a)*** 159.808 uma ***b)*** 34.014 uma ***c)*** 183.18 uma ***d)*** 194.189 uma
30. ***a)*** 34.08 uma ***b)*** 137.3 uma ***c)*** 52.46 uma ***d)*** 127.91 uma
32. 364.7 g de CCl_4, 0.3647 kg de CCl_4
34. 1.82 × 10^{25} átomos de H
36. ***a)*** 0.7340 mol de NH_3
38. ***a)*** 4.32 × 10^{23} moléculas de CO_2 ***b)*** 6.79 × 10^{23} moléculas de N_2 ***c)*** 1.53 × 10^{23} moléculas de P_4 ***d)*** 3.07 × 10^{23} moléculas de P_2
44. 1.59 × 10^{-16} g de CH_4
48. 78.25% Ag
50. ***a)*** C_9H_9N ***b)*** 131.2 g/mol
52. ***a)*** $C_{13}H_{24}N_4O_3S$
b) Fórm. mol. = 316 g/mol
54. $C_8H_{11}O_3N$
56. $NaHCO_3$
58. $C_6H_{14}N_2O_2$
60. C_2O_2
62. ***a)*** 54.82% C, 5.624% H, 7.104% N, 32.45% O
b) 80.87% C, 11.70% H, 7.430% O
c) 63.15% C, 5.300% H, 31.55 % O
64. $Cu_3(CO_3)_2(OH)_2$ es 55.31% Cu, Cu_2S es 79.84% Cu, $CuFeS_2$ es 34.63% Cu, CuS es 66.47% Cu, Cu_2O es 88.82% Cu, $Cu_2CO_3(OH)_2$ es 57.49% Cu
66. 0.1088 g C y 0.00647 g H dando 94.36% C y 5.61% H
68. 0.720 g CO_2
70. C_2H_6O
72. ***a)*** 3.43 g de O ***b)*** 6.86 g de O
74. ***a)*** 9.02 g de O ***b)*** 13.5 g de O
76. 498 g de Hg
78. 209 g de $KMnO_4$
80. 181 lb de Cu_2S
82. ***a)*** 352 g de $CuSO_4 \cdot H_2O$
b) 296 g de $CuSO_4$
84. 49.2 g de Cr en mena, 75.7 g de Cr recuperado
86. ***a)*** 73.4 lb de $MgCO_3$ ***b)*** 202 lb de impurezas ***c)*** 21.2 lb de Mg
88. ***a)*** 63.92% ***b)*** 47.6%
90. ***a)*** 2.00 mol de O_3 ***b)*** 6.00 mol de O ***c)*** 96.0 g de O_2 ***d)*** 64.0 g de O_2
92. $C_{14}H_{24}O$
96. ***a)*** $C_3H_5O_2$ ***b)*** $C_6H_{10}O_4$
102. ReO_2 (85.3358% Re^{+4}), ReO_3 (79.5063% Re^{+6}), Re_2O_3 (88.5833% Re^{+3}), Re_2O_7 (76.8804% Re^{+7})
104. El CH_3CH_2OH y el CH_3OCH_3 producirán la mayor cantidad de agua
106. 261 g de NaCl
108. El $ZnSO_4$ es 35.95% más económico
110. ***a)*** 844 g ***b)*** 4.12 × 10^3 g ***c)*** 3.84 × 10^3 g
112. $C_3H_6O_2$, $C_3H_6O_2$
114. 1230 mL de etanol
116. ***a)*** 2.16 g/mL ***b)*** 4.930 g/mL ***c)*** 13.59 g/mL ***d)*** 2.165 g/mL

Capítulo 3

12. ***b)*** 450 moléculas de H_2 ***c)*** 300 moléculas de NH_3
14. ***b)*** 5.2 mol de HCl ***c)*** 2.6 mol de H_2O
16. 882 g de $NaHCO_3$ (a 3 ci. sig.)
18. ***a)*** 9.6 mol de O_2 ***b)*** 3.2 mol de O_2 ***c)*** 3.2 mol de O_2 ***d)*** 3.2 mol de O_2 ***e)*** 13 mol de O_2
20. ***a)*** 8.00 mol de O_2 ***b)*** 6.40 mol de NO ***c)*** 9.60 mol de H_2O
22. 178 g de O_2
24. 87.22 g de Fe_3O_4
26. ***b)*** 55.80 g de NaI
28. 79.9 g de C_3H_8
30. ***c)*** 211.59 g de CO_2
32. 326.5 g de superfosfato
34. ***a)*** S_8 ***b)*** 67.4 g de S_2Cl_2 ***c)*** 35.6 g de Cl_2
36. 18.0 g de $Ca_3(PO_4)_2$
38. ***a)*** $AgNO_3$ ***b)*** 14.9 g de $BaCl_2$ ***c)*** 52.7 g de AgCl
40. 107 g de PCl_5
42. ***a)*** 2.27 g de O_2 ***b)*** 46.3 %
44. 95.3 %
46. 74.5%
48. ***a)*** 349.7 g de Fe ***b)*** 47.61%
50. 82.6 g de H_2TeO_3
52. 803.9 g de $KClO_3$
54. ***b)*** 2 mol de átomos de N ***c)*** 106.4 g de NH_3
56. 252 kg de Zn
58. 149 g de $(NH_4)_2SO_4$
60. 631 mL de soln de $(NH_4)_2SO_4$
62. Na_3PO_4 0.866 *M*
64. 5.08×10^3 mL
66. ***a)*** 20% de $CaCl_2$ ***b)*** $CaCl_2$ 2.13 *M*
68. solución de $BaCl_2$ 0.00940 *M*
70. solución HF 28.7 *M*
72. 0.250 L de solución de HCl conc.
76. 231 mL de solución de NaOH
78. 0.0408 L de solución de KOH
80. 8.41 mL de solución de HNO_3
82. solución de $AlCl_3$ 0.00453 *M*
84. 3.89% de Fe_3O_4 en la mena
86. 1.42 g de Br_2
92. 3 mol de Be, 0.966 g de Be
94. 1.0 % de $SnCl_2$ < 1.0% $AlCl_3$ < 1.0% de NaCl en molaridad
96. 68.0 mL de HNO_3
100. ***a)*** rendimiento del 62.7%
104. ***a)*** CH_3CH_2OH ***b)*** rendimiento del 81.6%
106. NaCl 0.522 *M*
108. 623 g de H_3PO_4
110. 0.0867 g de AgCl
112. para el Zn: $65.4/mol de H_2; para el Al: $36.0/mol de H_2

Capítulo 4

6. La carga en cada gotita es un múltiplo de 1.22×10^{-19} coulombs
10. 2.3×10^{-14}
14. ***a)*** % de masa para e^- = 0.026265% ***b)*** % de masa para p = 48.228% ***c)*** % de masa para n = 51.745%
26. ^{69}Ga: 60.13%; ^{71}Ga: 39.87%
28. 87.61 uma
30. 55.85 uma
32. 69.17% ^{63}Cu
34. O, 15.999 uma; Cl, 35.453 uma
36. 73.3 uma
38. 52.0 uma
54. ***a)*** 3.34×10^{14} s^{-1} ***b)*** 6.79×10^{14} s^{-1} ***c)*** 6.10×10^{9} s^{-1} ***d)*** 6.59×10^{18} s^{-1}
56. ***a)*** 4.47×10^{14} s^{-1} ***b)*** 2.96×10^{-19} J/fotón ***c)*** rojo
58. 5.85×10^{-19} J/fotón, 352 kJ/mol
60. 2.5×10^{13} millas
64. 320 nm (violeta/cercano al ultravioleta)
68. 218 kJ/mol
70. 3.20×10^{15} s^{-1}
74. 2.53×10^{18} fotones
76. ***a)*** 1.59×10^{-14} m ***b)*** 3.97×10^{-34} m
78. 1.88×10^3 m/s
122. ***a)*** $n = 3, \ell = 1, m = -1,0, +1$ ***b)*** $n = 6, \ell = 2, m = -2, -1,0,+1,+2$ ***c)*** $n = 3, \ell = 1, m = -1,0,+1$ ***d)*** $n = 4, \ell = 3, m = -3, -2, -1,0, +1, +2,+3$
132. 14.8 millas
136. 6 electrones
144. 3.76×10^{-36} kg
146. 216 kJ/mol
148. 3.35 m
150. ***a)*** 8.43×10^{24} electrones ***b)*** 1.00×10^{25} electrones

Capítulo 5

46. *a)* número de oxidación del P: en el PCl_3, +3; en el P_2O_5, +5; en el P_4O_{10}, +5; en el HPO_3, +5; en el H_3PO_3, +3; en el $POCl_3$, +5; en el $H_4P_2O_7$, +5; en el $Mg_3(PO_4)_2$, +5 *b)* número de oxidación del bromo: en el Br^-, −1; en el BrO^-, +1; en el BrO_2^-, +3; en el BrO_3^-, +5; en el BrO_4-, +7 *c)* número de oxidación del Mn: en el MnO, +2; en el MnO_2, +4; en el $Mn(OH)_2$, + 2; en el K_2MnO_4, +6; en el $KMnO_4$, +7; en el Mn_2O_7, +7 *d)* número de oxidación del O: en el OF_2, +2; en el Na_2O, −2; en el Na_2O_2, −1; en el KO_2, −1/2
48. ***a)*** número de oxidación del N: en el N^{3-}, −3; en el NO^{2-}, +3; en el NO^{3-}, +5; en el N^{3-}, −1/3; en el NH_4^+, −3 ***b)*** número de oxidación del Cl: en el Cl_2, 0; en el HCl, −1; en el HClO, +1; en el $HClO_2$, +3; en el $KClO_3$, +5; en el Cl_2O_7, +7; en el $Ca(ClO_4)_2$, +7, en el PCl_5, −1
80. 122 pm
90. 1.05×10^{15} s^{-1}
92. 158 kJ

Capítulo 6

128. ***a)*** 0.294 mol ***b)*** 0.353 mol, 0.0554 mol

Capítulos 7 y 8

No hay ejercicios numéricos en estos capítulos.

Capítulo 9

20. ***a)*** Ne_2^+, o. enl. = 0.5 ***b)*** Ne_2, o. enl. = 0 ***c)*** Ne_2^{2+}, o. enl. = 1

22. ***a)*** Li_2, o. enl. = 1 ***b)*** Li_2^+, o. enl. = 0.5 ***c)*** O_2^{2-}, o. enl. = 1
24. ***a)*** X_2, o. enl. = 3 ***b)*** X_2, o. enl. = 0 ***c)*** X_2^-, o. enl. = 2.5
32. CN, o. enl. = 2.5; CN^+, o. enl. = 2.0; CN^{2+}, o. enl. = 1.5; CN^-, o. enl. = 3; CN^{2-}, o. enl. = 2.5
46. NO, o. enl. = 2.5; NO^+, o. enl. = 3; NO^-, o. enl. = 2 La longitud de enlace está inversamente relacionada con el orden de enlace.

Capítulo 10

No hay ejercicios numéricos en este capítulo.

Capítulo 11

4. $MgSO_4$ 0.115 *M*
6. H_2SO_4 5.292 *M*
8. NaCl 1.16 *M*
10. KI 5.49 *M*
12. BaI_2 0.0375 *M*
14. Na_3PO_4 1.35 *M*, NaOH 0.137 *M*
16. CH_3COOH 0.857 *M*
18. ***a)*** 0.0923 L de soln de NaOH, 0.222 L de soln de H_3PO_4 ***b)*** 0.615 L de soln de NaOH, 0.222 L de soln de H_3PO_4
24. 31.3 mL de soln de CH_3COOH
26. HNO_3 0.1969 *M*
28. NaOH 0.07321 *M*
30. 18.0 mL de soln de HCl
34. 36.0% g de $(COOH)_2 \cdot 2H_2O$
36. 0.150 g de $CaCO_4$
38. NaOH 0.0310 *M*
40. H_3PO_4 0.0539 *M*, 32.5 mL de H_3PO_4
42. H_3AsO_4 0.13 *M*, 14 mL de H_3AsO_4
44. HCl 0.233 *M*
46. 32.7% de $Mg(OH)_2$
52. agentes oxidantes: ***a)*** MnO_4^- ***b)*** $Cr_2O_7^{2-}$ ***c)*** MnO_4^- ***d)*** $Cr_2O_7^{2-}$
62. 3.22 mL de soln de $KMnO_4$
64. 4.26 mL de soln de $KMnO_4$
66. ***a)*** I_2 0.09247 *M* ***b)*** 0.3230 g As_2O_3
68. 3.5 mL de soln de NO_3^-
70. $KMnO_4$ 0.123 *M*
72. ***a)*** $MgNH_4PO_4$ 1.80×10^{-3} *M* ***b)*** $NaCH_3COO$ 0.683 *M* ***c)*** CaC_2O_4 2.60×10^{-4} *M* ***d)*** $(NH_4)_2SO_4$ 0.0416 *M*
74. 7.60 mmol de HCl, 12.5 mL de HCl
76. 463 mL de soln de HCl
78. 17.2 mL de soln de H_2SO_4
80. 30.94 mL de soln de NaOH
82. ***a)*** 10.2 mL de soln HI ***b)*** 12.1 mL de soln de HI ***c)*** 31.8 mL de soln de HI
88. 59.36% de Fe
90. 69 g de AgCl
92. 80 mmol de HCl en el estómago; 9.28 mmol de HCl

Capítulo 12

6. ***a)*** 14.4 psi ***b)*** 74.2 cm Hg ***c)*** 29.2 en Hg ***d)*** 98.9 kPa ***e)*** 0.976 atm ***f)*** 33.1 pies de H_2O
10. 2.20×10^3 psi
14. 1.06 atm
16. ***a)*** 18.2 atm ***b)*** 0.274 L
18. 6×10^2 globos
26. 0.81 L
28. ***a)*** 1.441 L ***b)*** aumenta 41 cm
30. −78.5 ºC, 3.26 L; −195.8 ºC, 1.30 L; −268.9 ºC, 0.0713 L
34. 610. K o 337 ºC
40. 5.23 g/L
42 ***a)*** #1 − Kr, #2 − Ne
46. 5.20 atm
48. ***a)*** 1.75×10^8 L de Cl_2, 6.18×10^6 pies^3 de Cl_2 ***b)*** 39.0 pies
50. 0.88 g He
52. 22.0 mL/mol para el SF_6, 21.7 L/mol para el HF
54. 29.6 g/mol, 2% de error
56. 30.0 g/mol, $C_2H_6(g)$
58. 46.7 uma/molécula
62. $P_{total} = 92.8$ atm, $P_{CHCl_3} = 24.4$ atm
64. $X_{He} = 0.440$, $X_{Ar} = 0.299$, $X_{Xe} = 0.261$
66. ***a)*** 11.25 atm ***b)*** 3.75 atm ***c)*** 3.75 atm
68. 285 mL
70. ***a)*** He, 4.00 atm; N_2, 1.00 atm ***b)*** 5.00 atm ***c)*** X_{He}, 0.800
72. 62.0 g de NaN_3
74. 7.15 g de SO_2
76. 4.45 g de $KClO_3$
78. 4.67 L de NH_3
80. 190 g de KNO_3
82. 25.1% de S en masa
84. ***a)*** 2.83 L de C_8H_{18} ***b)*** 44.8 min
90. ***b)*** 1.17
98. ***a)*** 0.821 atm ***b)*** 0.805 atm ***c)*** 18.1 atm, 13.6 atm
100. ***a)*** 7.34 atm ***b)*** 7.14 atm
102. Fe líquido: 8.12 cm^3/mol, Fe sólido: 7.11 cm^3/mol
104. 0.13 g de H_2O
106. 5000 L de aire (1 ci. sig.)
108. 121 g/mol
114. 4.90 atm, 4.78 atm, 2.4%
116. C_2N_2 (MM = 52.1 g/mol)
118. 38 ºF, 22 ºC, 40 K
120. 1.106 g
128. 2.1×10^{15} átomos de X
132. H_2 es el reactivo limitante
134. 1.3 L de O_2
136. 206 g de $MgSiO_3$
138. ***a)*** SO_2 2.11×10^{-6} *M* ***b)*** 4.74×10^{-5}

Capítulo 13

36. p. e. = ~34 ºC
40. ***a)*** 43.4 kJ/mol
42. p. e. = ~ −1 ºC
44. 2.7×10^4 J
48. Br_2 en ebullición (9660 J)
50. 2.48×10^5 J
52. 52.6 ºC
54. 58.7 ºC
56. ***a)*** 6.14×10^3 J ***b)*** 19.2 g de H_2O
58. para el H_2O, 361.8 torr; para el D_2O, 338.0 torr
60. ***c)*** $\Delta H_{vap} = 3.72 \times 10^4$ J/mol ***d)*** 3.48×10^2 K o 75 ºC

62. 4.34×10^4 J o 43.4 kJ
64. 2.93×10^{-3} torr
88. ***a)*** a/2 ***b)*** 6 iones Cl^- ***c)*** $a(2^{1/2})/2$ ***d)*** 6 iones Na^+
90. 1.00 g/cm^3
92. 22.4 g/cm^3
94. ***a)*** 8 ***b)*** tetraédrica con 4 vecinos más cercanos ***c)*** ***d)*** 1.545 Å ***e)*** 3.515 g/cm^3
96. MA = $(1.37 \times 10^{-21}$ g)/$(6.64 \times 10^{-24}$ mol) = 206 g/mol, Pb (207.2 g/mol)
100. 1.542 Å
112. ***a)*** verdadero ***b)*** falso ***c)*** falso
114. CS_2 < acetona < etanol
130. 63 g/mol, Cu
136. Desviación a 0 ºC = 0.9%, desviación a 100 ºC = 0.8%

Capítulo 14

18. X_{CH_4} (a 25 ºC) = 2.4×10^{-4}; X_{CH_4} (a 50 ºC) = 1.7×10^{-4}; disminuye
26. 0.886 *m* $C_{10}H_{16}O$; $X_{C_{10}H_{16}O}$ = 0.0393; 11.9%
28. 1.7 *m* C_6H_5COOH en C_2H_5OH
30. $X_{C_2H_5OH}$ = 0.322; X_{H_2O} = 0.678
32. K_2SO_4 0.7767 *M*, K_2SO_4 0.8197 *m*, K_2SO_4 12.50%, X_{H_2O} = 0.9854
34. ***a)*** $C_6H_{12}O_6$ 1.48 *m*
38. ***a)*** 14.12 torr ***b)*** 16.72 torr ***c)*** 19.00 torr
40. $P_{acetona}$ = 172 torr, $P_{cloroformo}$ = 148 torr
42. P_{total} = 320.0 torr, $X_{acetona}$ = 0.538, $X_{cloroformo}$ = 0.462
44. ***a)*** $P_{cloroformo}$ = 65 torr, ***b)*** $P_{acetona}$ = 215 torr, ***c)*** P_{total} = 280 torr
46. 101.52 ºC
48. −5.52 ºC
50. ***a)*** alcanfor ***b)*** agua ***c)*** alcanfor ***d)*** nitrobenceno
52. −18.6 ºC
54. 78.54 ºC
56. 1035 ºC
58. 170 g/mol
60. $C_2H_8O_2$ (64.08 g/mol)
62. ***a)*** 70.% $C_{10}H_8$, 30.% $C_{14}H_{10}$ ***b)*** 80.4 ºC
66. ***a)*** 3 ***b)*** 2 ***c)*** 5 ***d)*** 2
68. $CaCl_2 < KClO_3 < CH_3COOH < CH_3OH$ (con base en *i*)
70. 752 torr
72. Na_2SO_4 0.100 *m* tiene menor p. cong.
76. 100.247 ºC
78. 1%
80. *i* = 1.79, 79%
84. 0.571 atm
86. ΔT_f = 0.100 ºC, ΔT_b = 0.0276 ºC
88. 58.0 atm
90. ***a)*** -1.02×10^{-4} ºC ***b)*** 1.35×10^{-3} atm o 1.02 torr ***c)*** error 1000% ***d)*** error 10%
98. p. ebu. = 100.44 ºC; π = 20.5 atm
100. ***a)*** 60.5 g/mol ***b)*** 117 g/mol
104. 37% de lactosa en masa
108. Para el agua: 215 mL, 215 g, 11.9 mol; para el etanol: 285 mL, 225 g, 4.88 mol; para el glicerol: 630 g, 6.48 mol; X_{agua} = 0.504, X_{etanol} = 0.207, $X_{glicerol}$ = 0.290
118. 1.0 *m*, 80% de ionización; 2.0 *m*, 65% de ionización; 4.0 *m*, 17% de ionización
126. 1.3 atm, 0.055 *M*

Capítulo 15

16. ***a)*** 2750 kJ ***b)*** 58.1 g de O_2
18. +98.9 kJ/mol de rxn
30. −584 kJ/mol
32. −1015.4 kJ/mol de rxn
34. +197.6 kJ/mol de rxn
36. −289 kJ/mol de rxn
38. ***a)*** −124.0 kJ/mol de rxn ***b)*** −1656 kJ/mol de rxn ***c)*** +624.6 kJ/mol de rxn
40. +46.36 kJ/g de C_3H_8; +44.27 kJ/g de C_8H_{18}
42. +333 kJ de calor liberado
44. sacarosa: −5430 kJ/mol, −15.9 kJ/g, −3.79 kcal/g; triestearina: −2900 kJ/mol, −3.3 kJ/g, −0.78 kcal/g
48. ***a)*** −121 kJ/mol de rxn *b)* −103 kJ/mol de rxn
50. −379 kJ/mol de rxn
52. −93 kJ/mol de HCl; −270 kJ/mol de HF
54. 329 kJ/mol
56. 264 kJ/mol
58. 288 kJ/mol
60. 381 J/ºC
62. 0.66 J/g · ºC
64. ***a)*** $+2.1 \times 10^3$ J ***b)*** -1.0×10^2 kJ/mol de rxn
66. −41.9 kJ/g de C_6H_6(l); −3270 kJ/mol de C_6H_6(l)
68. −23.1 kJ; −460. kJ/mol de rxn
70. -2.08×10^3 J/g de $C_{10}H_{22}$(l); −297 kJ/mol de $C_{10}H_{22}$(l)
76. −336 J
78. ***a)*** por los alrededores ***b)*** por el sistema ***c)*** por los alrededores
80. ***a)*** +983 J *b)* 0 J
86. ***a)*** ½ ***b)*** ¼ ***c)*** 1/1024
104. ***a)*** −128.8 J/(mol de rxn) · K ***b)*** −182 J/(mol de rxn) · K ***c)*** +148.6 J/(mol de rxn) · K
108. −432.8 J/(mol de rxn) · K
110. −53.42 kJ/mol de rxn
112. *a)* ΔH^0 = −71.75 kJ/mol de rxn, ΔS^0= −268.0 J/(mol de rxn) · K, ΔG^0 = +8.15 kJ/mol de rxn *b)* ΔH^0 = +14.7 kJ/mol de rxn, ΔS^0= +31.2 J/(mol de rxn) · K, ΔG^0 = +5.4 kJ/mol de rxn *c)* ΔH^0 = −367.6 kJ/mol de rxn, ΔS^0= −11.62 J/(mol de rxn) · K, ΔG^0 = −364.1 kJ/mol de rxn
116. ***a)*** ΔH^0 = −196.0 kJ/mol de rxn, ΔG^0 = −233.6 kJ/mol de rxn, ΔS^0 = +125.6 J/(mol de rxn) · K
120. ***a)*** espontánea a todas las temperaturas ***b)*** espontánea a T > 839.3 K ***c)*** espontánea a T > 980.7 K ***d)*** espontánea a T > 3000 K
122. ***a)*** 97 ºC
126. ΔS^0= −247 J/(mol de rxn) · K, ΔH^0 = −88.2 kJ/mol de rxn, el producto se favorece a T < 357 K
128. ***a)*** −156 kJ/mol de C_6H_{12}(l) ***b)*** −165 kJ/mol de C_6H_5OH(s)
130. *q* = +10 700 J; *w* = −788 J; ΔE = 9900 J
132. ***a)*** 2.88 kJ/ºC ***b)*** 23.82 ºC
136. ***a)*** cal. esp. = 0.13 J/gºC, tungsteno, W (0.135 J/gºC) ***b)*** sí, cal. esp. = 0.26 J/gºC, molibdeno, Mo

142. 2.4 horas de estar caminando
144. para el pB: cal. esp. = 0.13 J/g°C; capacidad calorífica molar, 27 J/mol°C
146. ***a)*** 30.0 kJ/g ***b)*** 7.17 kcal/g ***c)*** 35.9 kcal

Capítulo 16

10. O_2: 1.5 *M*/min, NO: 1.20 *M*/min, H_2O: 1.80 *M*/min
14. ½
18. Velocidad = $(2.5 \times 10^{-2}\ M^{-1} \times \text{min}^{-1})$[B][C]
22. Velocidad = $(1.2 \times 10^{2}\ M^{-2} \times s^{-1})[ClO_2]^2[OH^-]$
24. Velocidad = $(2.5 \times 10^{-3}\ M^{-2} \times s^{-1})[A]^2[B]$
26. Velocidad = $(20.\ M^{-4} \times s^{-1})[A]^3[B]^2$
28. 0.300 *M*/s, 1.20 *M*/s
32. 5.29 s
34. ***a)*** $2.5 \times 10^6 \times$ s ***b)*** 41 días ***c)*** 0.724 g Cs ***d)*** 0.67 g
36. ***a)*** 2.4×10^9 s o 76 años ***b)*** NO_2 0.59 *M*, 54g NO_2 ***c)*** NO 0.91 *M* rectivos, NO 0.91 *M* productos
38. 1680 s o 28.0 min
40. k_2/k_1= 1.6 para 90 °C a 100 °C, k_2/k_1 = 2.2 para 0 °C a 10 °C
42. ***a)*** rxn orden cero, velocidad = k = 0.00273 $mM\times\times s^{-1}$, [HI] = $[HI]_o - akt$ = 5.46 mM −(2) (0.00273 $mM\times s^{-1})t$ ***b)*** 2.18 mmol/L
44. 8.4 s
46. 462 d
48. ***a)*** $4.52 \times 10^{-29} \times s^{-1}$ ***b)*** $4.04 \times 10^{-10} \times s^{-1}$
54. 340 kJ/mol de rxn
56. 84 kJ/mol de rxn
58. 103 kJ/mol de rxn
60. ***a)*** 270 kJ/mol ***b)*** $7.7 \times 10^{-14}\ s^{-1}$ ***c)*** 730 K
62. 2600 g CO_2/L×min
64. ***a)*** 0.24 s^{-1} ***b)*** 9 °C
66. ***a)*** sí ***b)*** no ***c)*** no
68. ***a)*** velocidad = $k[A]^2[B]^2$ ***b)*** velocidad = k[A][B][D]
70. velocidad = $k[O_3]^2/[O_2]$
72. ***a)*** N_2Cl ***b)*** sí
74. ***b)*** sí
78. ***a)*** 8.7×10^{-13} mol N_2O_5 ***b)*** 19 s
80. *a)* velocidad = k[Hb][CO]
94. 1) 21 min, 42 min, 63 min 2) 21 min, 63 min, 150 min 3) igual a 2)
96. 64 kJ/mol
100. −200 kJ/mol de rxn

Capítulo 17

24. $K_c = 1.1 \times 10-5$
26. K_c = 0.13
28. K_c = 0.12
30. ***a)*** $K_c' = 8.9 \times 10^5$ ***b)*** $K_c'' = 1.3 \times 10^{-12}$ ***c)*** $K_c''' = 1.6 \times 10^{-24}$
32. K_c = 75
34. ***a)*** $K_c = 4.49 \times 10^{-2}$ ***b)*** $[SbCl_5] = 3.7 \times 10^{-3}\ M$, $[SbCl_3] = [Cl_2] = 1.30 \times 10^{-2}\ M$
36. $K_c' = 6.502 \times 10^{-4}$
42. ***a)*** falso ***b)*** falso ***c)*** verdadero ***d)*** falso
44. 0.044 *M*
46. 5.3 *M*
48. 0.079 *M*
50. 1 g (1 ci. sig.)
52. [HI] = 0.140 *M*, $[H_2] = [I_2]$ = 0.127 *M*
64. ***a)*** K_c = 16 ***b)*** 0.35 *M*
66. ***a)*** K_c = 0.21 ***b)***[A] = 0.12 *M*, [B] = [C] = 0.15 *M* ***c)*** [A] = 0.71 *M*, [B] = [C] = 0.39 *M*
68. ***a)*** $[N_2O_4]$ = 0.0167 *M*, $[NO_2] = 9.90 \times 10^{-3}\ M$ ***b)*** $[N_2O_4] = 1.05 \times 10^{-2}\ M$, $[NO_2] = 7.82 \times 10^{-3}\ M$ ***c)*** $[N_2O_4]$ = 0.0360 *M*, $[NO_2]$ = 0.0145 *M*
72. $K_p = 1.6 \times 10^{-9}$
74. $P_{N_2O_4}$ = 16 atm, P_{NO_2} = 3.3 atm
76. K_p = 0.771
78. K_c = 7.76
80. ***a)*** 33.2%
84. ***a)*** $K_p = 1.1 \times 10^5$ ***b)*** $K_p = 2.3 \times 10^2$ ***c)*** $K_p = 1.0 \times 10^5$
86. $K_p = 7.0 \times 10^{24}$
88. ***a)*** −37.9 kJ/mol de rxn a 25 °C ***b)*** $K_{p\ 1073\ K} = 4.9 \times 10^{-4}$ ***c)*** $\Delta G°$ = +68.0 kJ/mol de rxn a 800 °C
92. P_{CO} = 0.685 atm, P_{CO_2} = 0.315 atm
96. A 400 °C: $K_p = 8.3 \times 10^{-3}$, $K_c = 1.5 \times 10^{-4}$; a 800 °C: K_p = 16, K_c = 0.18
98. K_p = 0.00432
112. P_{H_2O} = 0.39

Capítulo 18

4. ***a)*** NaCl 1.76 *M* ***b)*** H_2SO_4 0.770 *M* ***c)*** C_6H_5OH $1.34 \times 10^{-3}\ M$
6. ***a)*** $[H^+] = [Br^-]$ = 0.45 *M* ***b)*** $[K^+] = [OH^-]$ = 0.045 *M* ***c)*** $[Ca^{2+}]$ = 0.0112 *M*, $[Cl^-]$ = 0.0224 *M*
8. ***a)*** $[K^+] = [OH^-]$ = 0.0149 *M* ***b)*** $[Ba^{2+}]$ = 0.00585 *M*, $[OH^-]$ = 0.0117 *M* ***c)*** $[Ca^{2+}]$ = 0.0768 *M*, $[NO_3^-]$ = 0.154 *M*
14. $2.2 \times 10^{-13}\ M$; $4.76 \times 10^{-13}\ M$; $8.55 \times 10^{-13}\ M$; $1.00 \times 10^{-7}\ M$
16. H_2O 55.6 *M*; 3.0×10^{-23} iones H_3O^+
18. ***a)*** 0.00, 14.00, ácido ***b)*** 3.77, 10.23, ácido ***c)*** 7.17, 6.83, base ***d)*** 10.03, 3.97, base
20. $3.5 \times 10^{-8}\ M$, $2.9 \times 10^{-7}\ M$ a 25 °C, $6.9 \times 10^{-7}\ M$ a 37 °C
22. ***a)*** 0.70 ***b)*** 1.30 ***c)*** 2.19 (d) 10.99
24. $3.0 \times 10^{-4}\ M$
26. ***a)*** pH = 12.93 ***b)*** pH = 1.12 ***c)*** pH = 13.18
32. trietilamina: $[OH^-] = 2.8 \times 10^{-3}\ M$; trietilamina: $[OH^-] = 1.1 \times 10^{-3}\ M$
34. ***a)*** pH = 6.82 ***b)*** neutro
38. pH = 3.096, $K_a = 8.67 \times 10^{-6}$
40. $K_a = 1.4 \times 10^{-3}$
42. $[C_6H_5COOH]$ = 0.51 *M*, $[H_3O^+] = [C_6H_5COO^-] = 5.7 \times 10^{-3}\ M$, $[OH^-] = 1.8 \times 10^{-12}\ M$
44. pH = 1.78
46. pH = 11.79
48. 4.9% ionizado
50. Para el ácido débil #1: pK_a = 4.14; para el ácido débil #2: pK_a = 9.38
52. pK_b = 8.82
54. $K_b = 5.0 \times 10^{-4}$
56. ***a)*** $[OH^-] = 2.1 \times 10^{-3}\ M$, 0.85% ionizado, pH = 11.32 ***b)*** $[OH^-]$ = 0.011 *M*, 4.4% ionizado, pH = 12.04

58.

Solución de H_3AsO_4 0.100 *M*		Solución de H_3PO_4 0.100 *M*	
Especies	Concentración (m)	Especies	Concentración (m)
H_3AsO_4	0.095	H_3PO_4	0.076
H_3O^+	0.0050	H_3O^+	0.024
$H_2AsO_4^-$	0.0050	$H_2PO_4^-$	0.024
$HAsO_4^{2-}$	5.6×10^{-8}	HPO_4^{2-}	6.2×10^{-8}
OH^-	2.0×10^{-12}	OH^-	4.2×10^{-13}
AsO_4^{3-}	3.4×10^{-18}	PO_4^{3-}	9.3×10^{-19}

60. $[H_3O^+] = 0.16\ M$, $[OH^-] = 6.2 \times 10^{-14}\ M$, $[HSeO_4^-] = 0.14\ M$, $[SeO_4^{2-}] = 0.01\ M$
62. pH = 1.52
74. $K = 5.3 \times 10^{-10}$
76. ***a)*** $K_b = 2.2 \times 10^{-11}$ ***b)*** $K_b = 4.0 \times 10^{-6}$ ***c)*** $K_b = 5.6 \times 10^{-11}$
78. ***a)*** pH = 9.46 ***b)*** pH = 11.39 ***c)*** pH = 11.79
80. ***a)*** pH = 11.94 ***b)*** pH = 8.20
84. ***a)*** $K_a = 1.4 \times 10^{-11}$ ***b)*** $K_a = 6.7 \times 10^{-6}$ ***c)*** $K_a = 1.4 \times 10^{-10}$
86. ***a)*** pH = 4.92 ***b)*** pH = 5.64 ***c)*** pH = 2.60
92. ***a)*** pH = 2.89, 0.87% hidrólisis ***b)*** pH = 5.21, 8.2×10^{-3}% hidrólisis ***c)*** pH = 6.17, 4.5×10^{-4}% hidrólisis
94. $[A^-] = 6.7 \times 10^{-4}\ M$
114. $[H_3O^+] = 2.9 \times 10^{-3}\ M$, pH = 2.54
116. pH = 2.04
118. 157 kJ/mol

Capítulo 19

10. ***a)*** pH = 3.27 ***b)*** pH = 4.84
12. ***a)*** $[OH^-] = 3.0 \times 10^{-5}\ M$, pH = 9.48 ***b)*** $[OH^-] = 6.8 \times 10^{-6}\ M$, pH = 8.83
18. ***a)*** $[OH^-] = 2.3 \times 10^{-3}\ M$, $[H_3O^+] = 4.3 \times 10^{-12}\ M$ ***b)*** $[OH^-] = 1.4 \times 10^{-5}\ M$, $[H_3O^+] = 7.4 \times 10^{-10}\ M$
22. pH = 0.70
24. pH disminuye 0.40 unidades (9.48 → 9.08)
26. ***a)*** pH = 9.31 ***b)*** pH = 9.20 ***c)*** pH = 1.00
28. $[BrCH_2COOH] = 4.1 \times 10^{-2}\ M$, $[NaBrCH_2COO] = 0.26\ M$
30. $[C_2H_5NH_3^+] = 0.0010\ M$
32. $[CH_3CH_2COOH] = 0.36\ M$
34. 0.40 L NaOH, 0.60 L CH_3COOH
36. ***a)*** CH_3COOH 0.625 *M* ***b)*** Ca^{2+} 0.150 *M* ***c)*** CH_3COO^- 0.300 *M* ***d)*** H^+ $3.8 \times 10^{-5}\ M$ ***d)*** pH = 4.42
38. $ClCH_2COOH$ 0.024 *M*
42. $K_a = 6 \times 10^{-9}$, $pK_a = 8.2$
44. pH entre 7.6 y 8
46. pH 5 8.40, fenolftaleína
50. ***a)*** pH= 0.8239 ***b)*** pH = 0.9931 ***c)*** pH = 1.250 ***d)*** pH = 1.87 ***e)*** pH = 4.0 ***f)*** pH = 12.03
52. ***a)*** pH = 0.839 ***b)*** pH = 1.217 ***c)*** pH = 1.85 ***d)*** pH = 12.265 ***e)*** pH = 12.529 ***f)*** pH = 12.618
54. ***a)*** pH = 3.22 ***b)*** pH = 4.14 ***c)*** pH = 4.57 ***d)*** pH = 4.74 (a la mitad del punto de equivalencia) ***e)*** pH = 5.11 ***f)*** pH = 5.70 ***g)*** pH = 6.02 ***h)*** pH = 8.52 (al punto de equivalencia) ***i)*** pH = 11.00 ***j)*** pH = 11.60 ***k)*** pH = 12.00
56. ***a)*** pH = 2.74 ***b)*** pH = 4.72 ***c)*** pH = 4.97 ***d)*** pH = 5.23 ***e)*** pH = 5.51 ***f)*** pH = 8.86 ***g)*** pH = 11.54
58. ***a)*** pH = 8.90 ***b)*** pH = 8.79 ***c)*** pH = 8.69
60. ***b)*** 8.09 mL de HCl ***c)*** $[(CH_3CH_2)_3N] = [H_3O^+] = 1.7 \times 10^{-6}\ M$, $[(CH_3CH_2)_3NH^+] = [Cl^-] = 0.157\ M$
66. ***a)*** pH = 2.00 ***b)*** pH = 2.05 ***c)*** pH = 2.22 ***d)*** pH = 2.30 ***e)*** pH = 3.00 ***f)*** pH = 3.3 ***g)*** pH = 5.62 ***h)*** pH = 8.0 ***i)*** pH = 8.73
68. pH (NaCl) = 7.00, pH (NH_4Cl) = 4.76
70. pH = 12.2
74. ***a)*** K_a para $NH_4^+ = 5.6 \times 10^{-10}$ ***b)*** K_b para $ClO^- = 2.9 \times 10^{-7}$ ***c)*** base
80. 78.1% $KHSO_4$ en masa
82. pH = 4.00
84. 0.22 L de HCl

Capítulo 20

8. ***a)*** $K_{ps} = 3.5 \times 10^{-5}$ ***b)*** $K_{ps} = 7.7 \times 10^{-19}$ ***c)*** $K_{ps} = 6.9 \times 10^{-15}$ ***d)*** $K_{ps} = 1.01 \times 10^{-4}$
12. $K_{ps} = 3.65 \times 10^{-11}$
14. 6.9×10^{-3} g de $CaCO_3$/L
16. ***a)*** 4.4×10^{-4} mol de CuCl/L; Cu^+ $4.4 \times 10^{-4}\ M$; Cl^- $4.4 \times 10^{-4}\ M$; 0.043 g de CuCl/L ***b)*** 6.5×10^{-7} mol de $Ba_3(PO_4)_2$/L; Ba^{2+} $2.0 \times 10^{-6}\ M$; PO_4^{3-} $1.3 \times 10^{-6}\ M$; 3.9×10^{-4} g de $Ba_3(PO_4)^2$/L ***c)*** 2.1×10^{-3} mol de PbF_2/L; Pb^{2+} $2.1 \times 10^{-3}\ M$; F^- $4.2 \times 10^{-3}\ M$; 0.51 g de PbF_2/L ***d)*** 2.5×10^{-7} mol de $Sr_3(PO_4)_2$/L; Sr^{2+} $7.4 \times 10^{-7}\ M$; PO_4^{3-} $4.9 \times 10^{-7}\ M$; 1.1×10^{-4} g de $Sr_3(PO_4)_2$/L
18. 0.012 g de $BaSO_4$
20. 6.0×10^{-3} mol de Ag_2SO_4/L de K_2SO_4 0.12 *M*
28. no hay precipitación
30. hay precipitación
32. 0.013% Pb^{2+} en soln
36. ***a)*** AuBr ***b)*** Au^+ $1.5 \times 10^{-6}\ M$; 99.985% Au^+ se precipita ***c)*** Au^+ $9.4 \times 10^{-11}\ M$; Ag^+ $6.2 \times 10^{-7}\ M$
38. ***a)*** $PbCrO_4$ ***b)*** Pb^{2+} $3.6 \times 10^{-13}\ M$ ***c)*** Pb^{2+} $3.6 \times 10^{-7}\ M$ ***d)*** SO_4^{2-} 0.050 *M*, CrO_4^{2-} $5.0 \times 10^{-8}\ M$
40. ***a)*** *i)* Zn^{2+} $2.0 \times 10^{-11}\ M$ *ii)* Zn^{2+} $1.0 \times 10^{-8}\ M$ *iii)* $3.6 \times 10^{-6}\ M$ Zn^{2+} ***b)*** *i)* OH^- $1.7 \times 10^{-7}\ M$ *ii)* CO_3^{2-} $1.0 \times 10^{-8}\ M$ *iii)* CN^- $7.3 \times 10^{-5}\ M$
42. pH = 7.59
44. 2.5×10^{-7} mol de CaF_2/L
46. se forma precipitado, pero no es visible
48. ***a)*** 6.7×10^{-8} mol de $Mg(OH)_2$/L de NaOH 0.015 *M* ***b)*** 1.6×10^{-5} mol de $Mg(OH)_2$/L de $MgCl_2$ 0.015 *M*
50. no hay precipitación
52. ***a)*** pH = 9.40 ***b)*** 1.1×10^{-4} g de $Fe(OH)_2$/100 mL
54. Zn^{2+} $4.5 \times 10^{-9}\ M$
56. se forma precipitado, pero no es visible
64. no hay precipitación
66. se elimina el 99.955% de I^-
74. Cl^- $6.0 \times 10^{-6}\ M$
78. ***a)*** $1.1 \times 10^{-9}\ M$ ***b)*** 0.017 *M*
80. 0.6 g de Ca^{2+}/L
82. se pierde el 29% de $MgCO_3$

Capítulo 21

18. *i*) ***a)*** 3 ***b)*** 2 ***c)*** 1
ii) ***a)*** 5.18×10^3 C ***b)*** 1.63×10^3 C ***c)*** 481 C
20. ***a)*** 0.142 A ***b)*** 1.12 g Cu
22. 0.242 g de Rh
24. 0.873 C
26. 8.39 g de Ag
28. ***a)*** 0.0830 faradays ***b)*** 8.01×10^3 C ***c)*** 0.930 L_{TPE} H_2 ***d)*** pH = 13.220
30. 3.2 L de Cl_2
32. 5.2 horas, 4.6 g Cu
34. ***a)*** 0.0214 faradays ***b)*** 2.31 g Ag ***c)*** 5.18 g $Fe(NO_3)_3$
54. ***a)*** +3.17 V ***b)*** +0.62 V
56. 0.71 V
58. ***a)*** sí ***b)*** no
60. ***a)*** sí ***b)*** no
62. +1.78 V
64. ***a)*** +1.08 V ***b)*** −1.202 V
66. ***a)*** no ***b)*** sí ***c)*** sí ***d)*** no
68. ***a)*** H_2 ***b)*** Sn ***c)*** Hg ***d)*** Cl^- en base ***e)*** H_2S ***f)*** Ag
70. −1.207 V
72. ***a)*** sí ***b)*** +0.57 V
74. +5.80 V (K^+/K con F_2/F^-)
78. 0.0257
82. ***a)*** 1.202 V ***b)*** +1.16 V ***c)*** 2.0 *M*
84. ***a)*** +2.123 V ***b)*** +2.143 V
86. $P_{F_2} = 2.2 \times 10^{-7}$ atm
88. +0.95 V
90. ***a)*** +0.870 V ***b)*** +0.148 V ***c)*** +0.0527 V
92. +0.38 V
94. ***a)*** $[Zn^{2+}]/[Ni^{2+}] = 2 \times 10^{17}$ ***b)*** Ni^{2+} 1×10^{-17} *M*; Zn^{2+} 2.00 *M*
96. pH = 6.15
100. ***a)*** $E^0_{celda} = +0.736$ V; $\Delta G^0 = -355$ kJ/mol de rxn; $K = 1 \times 10^{62}$
b) $E^0_{celda} = +0.368$ V; $\Delta G^0 = -35.5$ kJ/mol de rxn; $K = 1.6 \times 10^6$
c) $E^0_{celda} = +1.833$ V; $\Delta G^0 = -1061$ kJ/mol de rxn; $K = 8.6 \times 10^{185}$
102. ***a)*** −0.25 V ***b)*** −0.13 V ***c)*** −0.065 B
104. *K* = 2 (1 ci. sig.)
116. ***b)*** +2.33 V ***c)*** +2.44 V ***d)*** 0.0227 g Mg
118. 955 C
120. $[Mn^{2+}]/[Fe^{2+}] = 10^{-24}$
122. ***a)*** +4 ***b)*** +4 ***c)*** 0 ***d)*** Mg(s) ***e)*** UF_4(s) ***f)*** 10.2 A ***g)*** 0.0206 L HF(g) ***b)*** sí, 2.45 g U
134. ***a)*** $K_{ps} = 10^{-12}$ ***b)*** $\Delta G^0 = +68$ kJ/mol de rxn

Capítulo 22

14. ***a)*** 0.587 g/mol ***b)*** 5.28×10^{10} kJ/mol de átomos de ^{62}Ni
16. ***a)*** 0.602 uma/átomo ***b)*** 0.602 g/mol ***c)*** 9.00×10^{-11} J/átomo ***d)*** 5.42×10^{10} kJ/mol ***e)*** 8.79 MeV/nucleón
18. ***a)*** 1.04×10^{11} kJ/mol átomos de ^{127}I ***b)*** 6.83×10^{10} kJ/mol átomos de ^{81}Br ***c)*** 2.89×10^{10} kJ/mol átomos de ^{35}Cl
54. 67.5 min (90.0%), 88.0 min (95.0%)
56. 7×10^{-16} s
58. 0.17 μg
60. 0.00236
62. 1.98×10^4 años
66. ***b)*** $\Delta E = -1.68 \times 10^9$ kJ/mol de rxn
74. ***b)*** $\Delta E = +1.15 \times 10^8$ kJ/mol de rxn
76. 2.52×10^9 años
78. fisión = -1.40×10^{-13} J/uma ^{235}U; fusión = -1.53×10^{-13} J/uma ^2H

Capítulo 23

34. 2 isómeros

Capítulo 24

20. $[C_6H_5NH_2] = 0.12$ *M*; $[C_6H_5NH_3^+] = [OH^-] = 7.1 \times 10^{-6}$ *M*; $[H_3O^+] = 1.4 \times 10^{-9}$ *M*
28. pH = 10.78
48. 24 isómeros
52. 9; A-A, A-B, A-C, B-A, B-B, B-C, C-A, C-B, C-C
72. pH (benzoato de sodio) = 8.64; más ácido

Capítulo 25

4. ***a)*** 4 ***b)*** 4
6. ***a)*** núm. de oxid. +3 ***b)*** +3 ***c)*** +2 ***d)*** +2
20. ***a)*** núm. de oxid. +2 ***b)*** +3 ***c)*** +1 ***d)*** +2 ***e)*** +2 ***f)*** +3
32. ***a)*** 2 isómeros ***b)*** 2 isómeros
36. ***a)*** 2 isómeros ***b)*** 2 isómeros ***c)*** 2 isómeros ópticos ***d)*** 3 isómeros ***e)*** 6 isómeros
52. 8
58. $\Delta S^0_{rxn} = -153.5$ J/(mol de rxn) · K
60. pH = 10.43
64. ***a)*** 2.2×10^{-6} mol de $Zn(OH)_2$/L ***b)*** 0.010 mol de $Zn(OH)_2$/L ***c)*** $[Zn(OH)_4^{2-}] = 0.010$ *M*

Capítulo 26

16. 39.997 g de NaOH, 1.008 g de H_2, 35.45 g de Cl_2
40. 1.7×10^7 toneladas de bauxita
46. ***a)*** −15 kJ/mol de rxn ***b)*** +5 kJ/mol de rxn ***c)*** −25 J/(mol de rxn) · K
50. 21.0 g de Cu
52. bornita (63.33% Cu)
54. 104 toneladas de SO_2
56. 33.4 toneladas de C (coque)

Capítulo 27

32. ***a)*** −201.4 kJ/mol de rxn ***b)*** −138.9 kJ/mol de rxn ***c)*** −415.0 kJ/mol de rxn
46. $Be(OH)_2$: $[OH^-] = 1.6 \times 10^{-7}$ *M*, pOH = 6.80, $Mg(OH)_2$: $[OH^-] = 3.1 \times 10^{-4}$ *M*, pOH = 3.51, $Ca(OH)_2$: $[OH^-] = 0.025$ *M*, pOH = 1.60, $Sr(OH)_2$: $[OH^-] = 0.086$ *M*, pOH = 1.06, $Ba(OH)_2$: $[OH^-] = 0.22$ *M*; pOH = 0.67
48. 22.61% Cr
56. 384 g de Co_3O_4
58. $\Delta H^0_{rxn} = -195.4$ kJ/mol de Rb(s), $\Delta S^0_{rxn} = 29.4$ J/K por 1 mol de Rb(s), $\Delta G^0_{rxn} = -204.0$ kJ/mol de Rb(s)
60. 0.200 mol de CO_2, Q = Li en Li_2CO_3

Capítulo 28

8. 2.19 g de XeF^6
42. 2.04 toneladas de H_2SO_4
44. $K_c = 2.7$
52. ***a)*** 0 ***b)*** +1 ***c)*** +4 ***d)*** +5 ***e)*** +3
82. −140 kJ/mol de rxn
86. 2.2×10^{25} g de Si
88. 1.92 Å

Índice de ecuaciones

Los números en negritas y entre paréntesis corresponden a los números de capítulo y sección, seguidos por el número de página.

Abatimiento de la presión de vapor

$\Delta P_{\text{solvente}} = P^0_{\text{solvente}} - P_{\text{solvente}}$
$\Delta P_{\text{solvente}} = X_{\text{soluto}} P^0_{\text{solvente}}$ **(14.9)**, 518

Amortiguadores

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{\text{ácido}}$$ (para amortiguador ácido/sal) **(19.1)**, 753

y

$$\text{pOH} = \text{p}K_b + \log\frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$$ (para amortiguador base/sal) **(19.1)**, 756

Calor específico

$$\text{calor específico} = \frac{(\text{cantidad de calor en J})}{\left(\begin{array}{c}\text{masa de}\\ \text{sustancia en g}\end{array}\right)\left(\begin{array}{c}\text{cambio de}\\ \text{temperatura en °C}\end{array}\right)}$$ **(1.13)**, 32

Cambio de energía libre, ΔG

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (T y P constantes) **(15.16)**, 592

Cambio de entalpía, ΔH

$\Delta H = H_{\text{final}} - H_{\text{inicial}}$ o
$\Delta H = H_{\text{sustancias producidas}} - H_{\text{sustancias consumidas}}$ **(15.3)**, 556
$\Delta H = \Delta E + P\Delta V$ (T y P constantes) **(15.11)**, 577
$\Delta H = q_p$ (T y P constantes) **(15.11)**, 577

Carga formal (para elementos de los grupos A)

CF = (número de grupo) − [(número de enlaces) + (número de e^- no compartidos)] **(7.7)**, 268

Cociente de reacción, Q

Para $a\text{A} + b\text{B} \rightleftharpoons c\text{C} + d\text{D}$ **(17.4)**, 674

$$Q = \frac{[\text{C}]^c[\text{D}]^d}{[\text{A}]^a[\text{B}]^b}$$ ← no necesariamente concentraciones en equilibrio

Concentraciones:

Porcentaje de soluto

$$\text{porcentaje de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de solución}} \times 100\%$$ **(3.6)**, 98

Molaridad, M

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$ **(3.6)**, 99

$$\text{molaridad} = \frac{\text{milimoles de soluto}}{\text{mililitros de solución}}$$ **(11.1)**, 377

Molaridad, dilución

$V_1M_1 = V_2M_2$ (sólo para dilución) **(3.7)**, 102

Molalidad, m

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}}$$ **(14.8)**, 516

Fracción de mol, X

$$X_A = \frac{\text{moles de A}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$$ **(12.11)**, 422

Constante de equilibrio en términos de concentraciones, K_c

(17.2), 670

$$K_c = \frac{\overbrace{[\text{C}]_{\text{eq}}^{\,c}[\text{D}]_{\text{eq}}^{\,d}}^{\text{concentraciones de productos}}}{\underbrace{[\text{A}]_{\text{eq}}^{\,a}[\text{B}]_{\text{eq}}^{\,b}}_{\text{concentraciones de reactivos}}}$$

Constante de equilibrio en términos de presión, K_P

$$K_P = \frac{(P_C)^c (P_D)^d}{(P_A)^a (P_B)^b}$$ **(17.9)**, 691

Constante de equilibrio para pares ácido-base conjugados

$$K_w = K_a K_b$$ **(18.8)**, 734

Constante de equilibrio—relación con la energía libre de Gibbs

$$\Delta G^0_{rxn} = -RT \ln K$$ **(17.12)**, 696

Constante de equilibrio, relación entre K_c y K_P

$$K_P = K_c(RT)^{\Delta n} \quad \text{o} \quad K_c = K_P(RT)^{-\Delta n}$$
$$\Delta n = (n_{\text{prod. gaseoso}}) - (n_{\text{react. gaseoso}})$$ **(17.10)**, 692

Constante de equilibrio, termodinámica

$$K = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b}$$ **(17.12)**, 696

Constante del producto de solubilidad, K_{ps}, para sales poco solubles M_yX_z

Para $M_y^{x+}X_z^{y-}(s) \rightleftharpoons yM^{x+}(ac) + zX^{y-}(ac)$,

$$K_{ps} = [M^{x+}]^y[X^{y-}]^z$$ **(20.1)**, 781

Conversiones de temperatura:

°C a K: $°C = K - 273.15°$ **(1.12)**, 30

K a °C: $K = °C + 273.15°$ **(1.12)**, 30

°C a °F: $°F = \left(x\,°C \times \frac{1.8\,°F}{1.0\,°C}\right) + 32\,°F$ **(1.12)**, 31

°F a °C: $°C = \frac{1.0\,°C}{1.8\,°F}(x\,°F - 32\,°F)$ **(1.12)**, 31

Decaimiento radiactivo

$$\ln\left(\frac{A_0}{A}\right) = kt \quad \text{o} \quad \ln\left(\frac{N_0}{N}\right) = kt$$ **(22.10)**, 863

Deficiencia de masa nuclear

$$\Delta m = (\text{suma de masas de todos los } e^-, p^+ \text{ y } n^0) - (\text{masa real del átomo})$$ **(22.3)**, 854

Densidad, D

$$\text{densidad} = \frac{\text{masa}}{\text{volumen}} \quad \text{o} \quad D = \frac{m}{V}$$ **(1.11)**, 26

Densidad relativa (gravedad específica)

$$\text{Dens. rela.} = \frac{D_{\text{sustancia}}}{D_{\text{agua}}}$$ **(1.11)**, 28

Depresión del punto de congelación

$$\Delta T_f = K_f m$$ **(14.12)**, 525

Dilución

$$V_1M_1 = V_2M_2 \quad \text{(sólo en diluciones)}$$ **(3.7)**, 102

Ecuación de Arrhenius (dos temperaturas)

$$\ln\frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ **(16.8)**, 645

Ecuación de Arrhenius (una temperatura)

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$ **(16.8)**, 644

Ecuación de Balmer-Rydberg

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$ **(4.13)**, 139

Ecuación de Bragg (difracción de rayos X)

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta$$ **(13.14)**, 476

Ecuación de Clausius-Clapeyron

$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta H_{vap}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ **(13.9)**, 467

Ecuación de De Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$ **(4.14)**, 144

Ecuación de los gases ideales

$$PV = nRT$$ **(12.9)**, 415

Ecuación de Nernst

$$E = E^0 - \frac{2.303\,RT}{nF}\log Q$$ **(21.19)**, 828

o

$$E = E^0 - \frac{0.0592}{n}\log Q$$

Ecuación de van der Waals

$$\left(P + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$$ **(12.15)**, 437

Ecuación de van't Hoff

$$\ln\left(\frac{K_{T_2}}{K_{T_1}}\right) = \frac{\Delta H^0}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$$ **(17.13)**, 699

Ecuación integrada de velocidad, orden cero

$[A] = [A]_0 - akt$ **(16.4),** 631

Ecuación integrada de velocidad, primer orden

$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = akt$ **(16.4),** 627

Ecuación integrada de velocidad, segundo orden

$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = akt$ **(16.4),** 629

Ecuaciones de Henderson-Hasselbalch

$pH = pK_a + \log\frac{[\text{base conjugada}]}{[\text{ácido}]}$ (para amortiguador ácido/sal) **(19.1)**, 753

o

$pOH = pK_b + \log\frac{[\text{ácido conjugado}]}{[\text{base}]}$ (para amortiguador base/sal) **(19.1),** 756

Elevación del punto de ebullición

$\Delta T_b = K_b m$ **(14.11)**, 524

Energía:

Conversión materia–energía
$E = mc^2$ **(1.1),** 5

Energía del fotón
$E = h\nu$ o $E = \frac{hc}{\lambda}$ **(4.11),** 137

Cinética
$E_{\text{cinética}} = \frac{1}{2}mv^2$ **(15.1),** 553

Energía cinética molecular promedio, $\overline{EC}$

$\overline{EC} \propto T$ **(12.13)**, 429

Energía de Bohr

$E = -\frac{1}{n^2}\left(\frac{h^2}{8\pi^2 m a_0^2}\right) = -\frac{2.180 \times 10^{-18}\text{ J}}{n^2}$ **(4.13)**, 142

Energía de enlace nuclear

$\text{EE} = (\Delta m)c^2$ **(22.3)**, 855

Energía interna

$\Delta E = E_{\text{final}} - E_{\text{inicial}} = E_{\text{productos}} - E_{\text{reactivos}} = q + w$ **(15.10)**, 571

$\Delta E = q_v$ **(15.10)**, 573

Energía libre de reacción, ΔG^0_{rxn}

$\Delta G^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta G^0_{f\,\text{productos}} - \Sigma\, n\, \Delta G^0_{f\,\text{reactivos}}$
(*sólo* a 1 atm y 298 K) **(15.16),** 592

Energía libre–relación con la constante de equilibrio

$\Delta G^0_{rxn} = -RT\ln K$ **(17.12)**, 696

Entalpía de solución, $\Delta H_{\text{solución}}$

$\Delta H_{\text{solución}}$ = (calor de solvatación) − (energía de red cristalina) **(14.2)**, 509

Entalpía de reacción, ΔH^0_{rxn} (ley de Hess), de entalpía de formación

$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma n\, \Delta H^0_{f\,\text{productos}} - \Sigma n\, \Delta H^0_{f\,\text{reactivos}}$ **(15.8)**, 566

Entalpía de reacción, ΔH^0_{rxn} (ley de Hess), de entalpías de reacciones relacionadas

$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_a + \Delta H^0_b + \Delta H^0_c + \ldots$ **(15.8)**, 564

Entalpía de reacción, ΔH^0_{rxn} (reacción en fase gaseosa, estimación de energías de enlace)

$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, \text{EE}_{\text{reactivos}} - \Sigma\, \text{EE}_{\text{productos}}$ **(15.9)**, 569

Entropía de reacción, ΔS^0_{rxn}

$\Delta S^0_{rxn} = \Sigma\, n\, S^0_{\text{productos}} - \Sigma\, n\, S^0_{\text{reactivos}}$ **(15.14)**, 583

Expresión de la ley de velocidad

velocidad $= k[A]^x[B]^y \ldots$ **(16.3)**, 620

Factor de van't Hoff, *i*

$i = \frac{\Delta T_{f(\text{real})}}{\Delta T_{f(\text{por no electrolito})}} = \frac{K_f m_{\text{efectiva}}}{K_f m_{\text{establecida}}} = \frac{m_{\text{efectiva}}}{m_{\text{establecida}}}$

o más generalmente como:

$i = \frac{\text{propiedad coligativa}_{\text{real}}}{\text{propiedad coligativa}_{(\text{no electrolito})}}$ **(14.14),** 529

Fórmula cuadrática (ecuación de segundo grado)

$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$ **(17.5),** 679

Fracción molar, *X*

$X_A = \frac{\text{moles A}}{\text{moles totales de todos los componentes}}$ **(12.11)**, 422

Fracción molar, X, en mezcla de gases

$$X_A = \frac{P_A}{P_{total}}$$ **(12.11),** 423

Frecuencia frente a longitud de onda

$$\lambda\nu = c$$ **(4.11),** 134

K_a, constante de ionización para ácido débil HA

$$K_a = \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]}$$ **(18.4),** 718

K_b, constante de ionización para base débil B

$$K_b = \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]}$$ **(18.4),** 727

K_{ps}, constante del producto de solubilidad para sales poco solubles M_yX_z

Para $M_y^{x+}X_z^{y-}(s) \rightleftharpoons yM^{x+}(ac) + zX^{y-}(ac)$,

$$K_{ps} = [M^{x+}]^y[X^{y-}]^z$$ **(20.1),** 781

K_w, producto iónico del agua

$$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14} \quad (\text{a } 25\ °C)$$ **(18.2),** 711

Ley combinada de los gases

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} \quad (n \text{ constante})$$ **(12.7),** 412

Ley de Boyle

$$PV = \text{constante} \quad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$ **(12.4),** 406

$$P_1V_1 = P_2V_2 \quad (T \text{ y } n \text{ constantes})$$ **(12.4),** 408

Ley de Charles

$$V = kT \quad (P \text{ y } n \text{ constantes})$$ **(12.5),** 410

$$\frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad (P \text{ y } n \text{ constantes})$$ **(12.5),** 411

Ley de Coulomb (atracción electrostática)

$$F \propto \frac{q^+q^-}{d^2}$$ **(5.3),** 180
(13.2), 453

Ley de Dalton de las presiones parciales

$$P_{total} = P_A + P_B + P_C + \ldots \quad (V \text{ y } T \text{ constantes})$$ **(12.11),** 421

Ley de Henry (solubilidad de gases)

$$C_{gas} = kP_{gas}$$ **(14.7),** 515

Ley de Hess, entalpía de reacción, ΔH^0_{rxn}, de entalpías de formación

$$\Delta H^0_{rxn} = \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\,productos} - \Sigma\, n\, \Delta H^0_{f\,reactivos}$$ **(15.8),** 566

Ley de Hess, entalpía de reacción, ΔH^0_{rxn}, de entalpías de reacciones relacionadas

$$\Delta H^0_{rxn} = \Delta H^0_a + \Delta H^0_b + \Delta H^0_c + \cdots$$ **(15.8),** 564

Ley de Raoult

$$P_{solvente} = X_{solvente}\, P^0_{solvente}$$ **(14.9),** 518

Ley de Raoult, dos componentes volátiles

$$P_{total} = X_AP^0_A + X_BP^0_B$$ **(14.9),** 519

Longitud de onda frente a frecuencia

$$\lambda\nu = c$$ **(4.11),** 134

Luz, longitud de onda frente a frecuencia

$$\lambda\nu = c$$ **(4.11),** 134

Masa formular (MF)

$$\text{MF} = \frac{\text{masa en gramos}}{\text{núm. de moles}}$$ **(2.6),** 58

Molalidad, m

$$\text{molalidad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{kilogramos de solvente}}$$ **(14.8),** 516

Molaridad, M

$$\text{molaridad} = \frac{\text{moles de soluto}}{\text{litros de solución}}$$ **(3.6),** 99

$$\text{molaridad} = \frac{\text{milimoles de soluto}}{\text{mililitros de solución}}$$ **(11.1),** 377

Moles, a partir de masa

$$\text{mol} = \frac{\text{masa en gramos}}{\text{masa formular}}$$ **(2.6),** 56

Moles, soluto en solución

moles de soluto = molaridad × L de solución **(3.6),** 99
milimoles de soluto = molaridad × mL de solución **(11.1),** 377

Número de masa (A)

Número de masa = número de protones + número de neutrones
= número atómico + número de neutrones **(4.7),** 123

Orden de enlace

$$\text{orden de enlace} = \frac{\begin{pmatrix}\text{número de electrones}\\ \text{enlazantes}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{número de electrones}\\ \text{antienlazantes}\end{pmatrix}}{2}$$ **(9.3)**, 335

pH

$pH = -\log [H_3O^+]$ o $[H_3O^+] = 10^{-pH}$ **(18.3)**, 713

$pH + pOH = 14.00$ (a 25 °C) **(18.3)**, 714

pK_w

$pK_w = -\log K_w$ (= 14.0 a 25 °C) **(18.3)**, 713

pOH

$pOH = -\log [OH^-]$ o $[OH-] = 10^{-pOH}$ **(18.3)**, 713

Porcentaje de soluto

$$\text{porcentaje de soluto} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{masa de solución}} \times 100\%$$ **(3.6)**, 98

Potencial electroquímico frente a cambio de energía libre estándar

$\Delta G^0 = -nFE^0_{celda}$ **(21.21)**, 835

Potencial electroquímico frente a constante de equilibrio

$nFE^0_{celda} = RT \ln K$ **(21.21)**, 835

Presión osmótica

$\pi = MRT$ **(14.15)**, 531

Primera ley de la termodinámica

$\Delta E = q + w$ **(15.10)**, 571

Producto iónico del agua, K_w

$K_w = [H_3O^+][OH^-] = 1 \times 10^{-14}$ (a 25 °C) **(18.2)**, 711

Radio de Bohr

$r = n^2 a_0 = n^2 \times 5.292 \times 10^{-11}$ m **(4.13)**, 141

Rendimiento porcentual

$$\text{rendimiento porcentual} = \frac{\text{rendimiento real de producto}}{\text{rendimiento teórico de producto}} \times 100\%$$ **(3.4)**, 95

Segunda ley de la termodinámica

$\Delta S_{universo} = \Delta S_{sistema} + \Delta S_{alrededores} > 0$ **(15.15)**, 590

Trabajo

$w = fd$ **(15.10)**, 571

Trabajo, debido a cambio en moles de gas (p. ej., cambio de fase o reacción química)

$w = -(\Delta n)RT$ **(15.10)**, 574

Trabajo, debido a expansión

$w = -P\,\Delta V$ **(15.10)**, 573

Velocidad de reacción

$$\text{velocidad de reacción} = -\frac{1}{a}\left(\frac{\Delta[A]}{\Delta t}\right) = -\frac{1}{b}\left(\frac{\Delta[B]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{c}\left(\frac{\Delta[C]}{\Delta t}\right) = \frac{1}{d}\left(\frac{\Delta[D]}{\Delta t}\right)$$ **(16.1)**, 615

Velocidad, molécula gaseosa (media cuadrática)

$u_{rms} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$ **(12.13)**, 433

Velocidad molecular promedio, $\overline{u}$

$\overline{u} \propto \sqrt{\frac{T}{\text{peso molecular}}}$ **(12.13)**, 429

Vida media (primer orden, decaimiento radiactivo)

$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k}$ **(16.4)**, 627; **(22.10)**, 863

Voltaje de celda, condiciones no estándar (ecuación de Nernst)

$E = E^0 - \frac{2.303\,RT}{nF} \log Q$ **(21.19)**, 828

o

$E = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log Q$

Glosario/Índice

Los términos del glosario, impresos en **negrita**, se definen aquí, en el texto (el número de página de su ubicación en éste aparece en negrita) y en los términos clave. Los números de página seguidos por una f indican figuras o encabezados; los números de páginas seguidos por t indican tablas.

magnitud es igual a la concentración molar en una solución ideal, igual a la presión parcial (en atmosferas) en una mezcla de gases ideales y se define como 1 para los sólidos o líquidos puros, **700**

Actividad óptica Rotación de un plano de luz polarizada provocado por moléculas quirales, **957, 982, 1005, 1010**

ADN Ácido desoxirribonucleico; ácido nucleico que está formado por fosfato, 2-desoxirribosa y las cuatro bases adenina, citosina, guanina, y timina, 978-981, 980-981f, 982

Adsorción Adhesión de especies sobre la superficie de partículas, 535-537, 538f, 538t, **542**

Aerosol líquido Dispersión coloidal de un líquido en un gas, **542**

Aerosol sólido Dispersión coloidal de un sólido en un gas, **542**

Afinidad electrónica Cantidad de energía que se absorbe en el proceso en el que se agrega un electrón a un átomo gaseoso neutro aislado para formar un ion gaseoso con carga de 12; si se desprende energía, su valor es negativo, **182, 201**

Agente emulsificante Sustancia que cubre las partículas en una fase dispersa y previene la coagulación de las partículas coloidales; también conocido como *emulsificante*, **539-541, 542**

Agente oxidante Sustancia que oxida a otra sustancia y se reduce, **240, 393**

Agente reductor Sustancia que reduce a otra sustancia y que, por consiguiente, se oxida, **223, 240, 393**

Agua, 7f, 12t
- autoionización del, 353-354, 364, 711-713
- calor de vaporización del, 467
- densidad del, 28f
- dura, 541
- electrolisis del, 15, 15f
- microscopia de fuerza interfásica, 449f
- pesada, 877
- purificación y hemodiálisis del, 536-537
- reacción con litio, 173f
- reacciones de óxidos metálicos con, 195
- reacciones de óxidos no metálicos con, 195f, 197
- reactores de agua ligera, 876-878, 876f
- recolección de gases sobre, 425-426

Agua dura Agua que contiene iones Fe^{3+}, Ca^{2+} o Mg^{2+}, los cuales forman precipitados con los jabones, **541, 542**

Agua pesada Agua que contiene deuterio, un isótopo pesado del hidrógeno, ${}^{2}_{1}H$, **877, 882**

Aire
- combustibles fósiles y contaminación del, 199-200, 199f, 200f, 200t
- composición del, 403, 403t

Aislante Conductor deficiente de electricidad o calor, **491,** 491f, **494**

Alcanos, *Véase* **Hidrocarburos saturados**

Alcohol Derivado de hidrocarburo en el cual un H unido a un átomo de carbono que no es parte de un anillo aromático ha sido reemplazado por un grupo —OH, **913-**918, 913f, 917f, 917t, **943**
- formación de derivados de ácidos carboxílicos, 968-969
- oxidación del, 965-966
- reacciones del, 961-962, 961-962t

Alcohol etílico, 7f, 465, 912, 918, 1037
- densidad, 28f

Alcohol primario Alcohol con uno o ningún grupo R enlazado al átomo de carbono que contiene el grupo —OH, **914,** 917t, **943**

Alcohol secundario Alcohol con dos grupos R unidos al carbono al que está unido el grupo —OH, **914, 943**

Alcohol terciario Alcohol con tres grupos R enlazados al átomo de carbono que une al grupo —OH, **914, 943**

Aldehído Compuesto en el que un grupo alquilo o arilo y un átomo de hidrógeno están enlazados a un grupo carbonilo; la fórmula general es $R{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}{-}H$; R puede ser H, **918**-920, 919f, 919t, 921t, **943**
- reacciones del, 963-965, 965-966

Aldosa Monosacárido que contiene un grupo aldehído, **971, 982**

Aleación Mezcla de un metal con otras sustancia (generalmente metales) para modificar sus propiedades, **1030**

Alótropos Formas estructurales distintas del mismo elemento, 44, **72,** 487, **494**

Alquenos Hidrocarburos insaturados que contienen un enlace carbono-carbono doble, 899-904, 899f, 901-902f, **943**

Alquilbenceno Compuesto que contiene un grupo alquilo enlazado a un anillo bencénico, **907**, 909-910, 909f, **943**, 966-967

Alquimista en búsqueda de la piedra filosofal descubre el fósforo, El, 175, 175f

Alquinos Hidrocarburos insaturados que contienen un enlace carbono-carbono triple, **905-**906, 905f, **943**

Alrededores Todo lo que se encuentra en el ambiente de un sistema, **555, 598**

Aluminio, 85-86, 134, 560-561, 1024-1026, 1025f, 1045-1046, 1045t, 1047

Amida Compuesto que contiene el grupo $-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-N\langle$, **929**-930, 929f, **943,** 969

Amina heterocíclica Amina en la que el nitrógeno es parte de un anillo, **943**

Amina primaria Amina en la que un átomo de hidrógeno del amoniaco ha sido reemplazado por un grupo orgánico, 921-922, 922f, **943**

Amina secundaria Amina en la que los dos átomos del amoniaco han sido reemplazados por grupos orgánicos, 921-922, 922f, **943**

Amina terciaria Amina en la que tres átomos de H del amoniaco han sido reemplazados por grupos orgánicos, 921-922, 922f, **943**

Aminas Derivados del amoniaco en los que se han reemplazado uno o más átomos de hidrógeno por grupos orgánicos, 726-727, **742, 921-**922, 922f, **943**, 1073, **1080**
- reacciones, 963

Amoniaco, 192f, 390f, 792-793
- complejos amoniacales, 993, 994t
- ley de Gay-Lussac de los volúmenes de combinación y, 428
- neutralización con ácido nítrico, 361
- pH del, 728
- soluciones amortiguadoras de, 755-756

Ampere Unidad de corriente eléctrica; 1 ampere es igual a 1 coulomb por segundo, **842**

Análisis dimensional, 22-26

Análisis por combustión, 63-65, 63f

Anders, Celsius, 29

Anfiprotismo Capacidad de una sustancia para exhibir anfoterismo al aceptar o donar protones, **354, 367**

Anfoterismo Capacidad de una sustancia para reaccionar tanto con ácidos como con bases, **201, 354-**355, 355t, **367**

Angstrom (Å) 10^{-10} metros, 10^{-1} nm o 100 pm, 23, 177, 178f, **201**

Angular Término utilizado para describir la geometría de una molécula que tiene dos átomos enlazados a un átomo central y uno o más pares no compartidos en el átomo central (AB_2U o AB_2U_2); también se le llama geometría en forma de V o doblada, **322**

Anhídrido ácido Óxido de un no metal que reacciona con agua para formar un ácido, 195f, **197, 201, 367**

Anhídrido básico Óxido de un metal que reacciona con agua para formar una base, 195, **201, 367**

Anhidro Sin agua, **69-**70, **72, 367**

Anión Ion de carga negativa; esto es, un ion en el que el átomo o grupo de átomos tiene más electrones que protones, **48, 72,** 251, **280**

Ánodo En un tubo de rayos catódicos, el electrodo positivo; el electrodo en el que ocurre la oxidación, **162, 805, 842**

Ánodo de sacrificio Metal más activo que se une a un metal menos activo para proteger el cátodo hecho del metal menos activo contra la corrosión, **842**

Antocianinas, 749f, 765f

Apareamiento de bases Enlaces de hidrógeno complementarios de la citosina con la guanina y de la adenina con la timina (en el ADN) o con uracilo (en el ARN), **982**

Aquiral Describe a un objeto que *puede* superponerse con su imagen especular, **956, 982**

ARN Ácido ribonucleico; ácido nucleico que consiste en fosfato, ribosa y las cuatro bases: adenina, citosina, guanina y uracilo, 978-981, 980-981f, **982**

Arrabio Hierro que se obtiene de un alto horno, **1027, 1030**

Arrhenius, S., 349

Atmosfera (atm) Unidad de presión; la presión que puede soportar una columna de mercurio de 760 mm de altura a 0 ºC; 760 torr., 404, 416, **438**

molécula o ion. Se le denota con un asterisco (*) en forma de subíndice en su símbolo, 331-334, **343**

Orbital molecular de enlace Orbital molecular con una energía más baja que cualquiera de los orbitales atómicos de los que se deriva; cuando está ocupado por electrones, le brinda estabilidad a una molécula o ion, **331, 343**

Orbital molecular no enlazante Orbital molecular derivado únicamente de un orbital atómico de un átomo; no le brinda estabilidad ni inestabilidad a una molécula o ion cuando está poblado con electrones, **343**

Orbital molecular pi (π) Orbital molecular que resulta de la superposición lateral de orbitales atómicos, **332, 344**

Orbital molecular sigma (σ) Orbital molecular que resulta de la superposición frontal de dos orbitales atómicos, **331, 344**

Orbital *s* Orbital con simetría esférica; uno por capa, 150f, 151f, **163**

Orbitales *d* Comenzando por la tercera capa, conjunto de cinco orbitales degenerados por capa, con más alta energía que los orbitales *s* y *p* en la misma capa, 156-157, **163**

Orbitales degenerados Dos o más orbitales que tienen la misma energía, 155, **163, 343**

Orbitales e_g Conjunto de orbitales $d_x2_\psi 2$ en un complejo octaédrico; aquellos orbitales *d* dentro de un conjunto de lóbulos dirigidos a lo largo de los ejes *x*, *y* y *z*, **1006, 1011**

Orbitales *f* Principio de la cuarta capa, conjunto de siete orbitales degenerados por capa, con energía más alta que los orbítales *s*, *p* y *d* en la misma capa, 152f, **163**

Orbitales híbridos Orbitales formados en un átomo mediante el proceso de hibridación, **294,** 296, 314, **322**

Orbitales *p* Comenzando con la segunda capa, conjunto de tres orbitales por capa que son degenerados, mutuamente perpendiculares, de brazos iguales y con estructura de campana, 151f, 155, **163**

Orbitales t_{2g} Conjunto de orbitales d_{xy}, d_{yz} y d_{xz} en un complejo octaédrico; aquellos orbitales *d* dentro de un conjunto de orbitales cuyos lóbulos bisecan (están entre) los ejes *x*, *y* y *z*, **1006, 1011**

Orden de enlace Mitad del número de electrones en los orbitales de enlace menos la mitad de los electrones en los orbitales no enlazantes, **335, 343**

Orden de reacción Suma de las potencias a la que se elevan todas las concentraciones en la expresión de la ley de velocidad; también se le llama *orden global de una reacción*, **656**

Orden de un reactivo Potencia a la que se eleva la concentración de un reactivo en la expresión de la ley de velocidad, **656**

Oro, 811, 1029

Ósmosis Proceso mediante el cual las moléculas de un solvente pasan a través de una membrana semipermeable desde una solución diluida a una solución más concentrada, **543**
 inversa, 536-537

Ósmosis inversa Flujo forzado de las moléculas de un solvente a través de una membrana semipermeable desde una solución concentrada a una solución diluida. Éste se consigue aplicando una presión hidrostática mayor que la presión osmótica que se le opone en el lado de mayor concentración, **536-**537, **543**

Oxiácido *Véase* **Ácido ternario**

Oxianiones, 1050-1051, 1051t

Oxidación (como se aplica para compuestos orgánicos) Incremento en el contenido de oxígeno o disminución del contenido de hidrógeno de una molécula orgánica, 963-968, 967t, **982**
 alquilbenceno, 966-967
 de un alcohol, 965-966

Oxidación Incremento en el número de oxidación; corresponde a una pérdida de electrones, **222, 240, 393**

Óxido Compuesto binario de oxígeno, 193-200, 195f, 196f, 197f, **202**
 grupo 6A, 1068-1069, 1068f
 nitrógeno, 1073-1074f, 1073-1075

Óxido ácido *Véase* **Anhídrido ácido**

Óxido anfótero Óxido que muestra algunas propiedades ácidas y algunas básicas, 195f, **202**

Óxido básico *Véase* **Anhídrido básico**

Óxido de dinitrógeno, 1073

Óxido de nitrógeno, 339-340, 339f, 650, 1073-1074

Óxido normal Óxido metálico que contiene el ion óxido O^{2-} (oxígeno en el estado de oxidación -2), **194, 202**

Óxidos de cromo, 1050-1051, 1051t

Oxígeno, 12t, 126t
 átomos, 7, 7f
 balanceo de ecuaciones rédox y, 388-390
 corrosión y, 825-826f, 825-827
 número de oxidación, 188
 reacciones con no metales, 195-196, 196f
 reacciones químicas y periodicidad, 193-200

Ozono, 654-655

Par ácido-base conjugado En la terminología de Brønsted-Lowry, un reactivo y un producto que pueden diferir por un protón, H^+, **351, 367**

Par enlazante Par de electrones involucrados en un enlace covalente; también conocido como *par compartido*, **261, 280**

Par no enlazado *Véase* **Par no compartido**

Par no compartido Par de electrones que reside en un átomo y que no se comparte con otros átomos; también se le conoce como *par no enlazado*, **261-**262, **280**, 315-317, 316t

Paramagnetismo Atracción hacia un campo magnético, más fuerte que el diamagnetismo, pero aun así muy débil en comparación con el ferromagnetismo; debido a la presencia de electrones no apareados, **161**-162, 162f, **163**

Partícula alfa-(α-) Ion helio con carga 2+; un ensamble de dos protones y dos neutrones, **163**

Partícula alfa (α) Partícula que consiste en dos protones y dos neutrones; idéntica al núcleo del helio, 857, 858t, **859**-860, **882**

Partícula beta (β) Electrón emitido de un núcleo cuando un neutrón decae a un protón y un electrón, **859, 882**

Partículas fundamentales Partículas subatómicas de las que está compuesta toda la materia; las partículas fundamentales son los protones, electrones y neutrones, **6**, 6f, **163**-164
 espectrometría de masas y abundancia isotópica, **124**-125, 125f, 126f

Partículas subatómicas *Véase* **Partículas fundamentales**

Pascal (Pa) Unidad del SI para presión; se define como la presión ejercida por una fuerza de un newton que actúa en un área de un metro cuadrado, **405, 438**

Paso determinante de la velocidad El paso elemental más lento de un mecanismo de reacción; es el paso que limita la velocidad global de la reacción, **641, 656**

Paso elemental Paso individual en el mecanismo por el que ocurre una reacción. Para cada paso elemental, los órdenes de reacción coinciden con los coeficientes de reacción en dicho paso, **640, 656**

Paso fundamental *Véase* **Paso elemental**

Pentafluoruro de fósforo, 272

Pentóxido de dinitrógeno, 614

Péptidos Compuestos formados por el enlace de números pequeños de aminoácidos, **974**-976, 976t, 977f, **982**

Periodicidad Variaciones periódicas regulares de las propiedades de los elementos con el número atómico (y posición en la tabla periódica), **163, 202**
 hidrógeno e hidruros, 190-193

Periodicidad química Variación en las propiedades de los elementos con sus posiciones en la tabla periódica, 129-130, **163**, 173

Periodo Elementos en una hilera horizontal de la tabla periódica, **132, 163**

Permanganato de potasio, 100, 100f, 375f, 388-389, 388f, 391, 391f

Peróxido Compuesto que contiene oxígeno en el estado de oxidación -1. Los peróxidos metálicos contienen el ion peróxido, O_2^{2-}, **194, 202**

Peso Medición de la atracción gravitacional de la Tierra sobre un cuerpo, **20**, 20f, 21f, 21t, **35**; *véase también* **Masa atómica; Masa formular; Masa molecular**

Petróleo, 900

pH Logaritmo negativo de la concentración (mol/L) del ion H_3O^+ (o H^+); la escala comúnmente usada va de —1 a 15, **713-**716, 717f, **742**
 solución amortiguadora**,** 759-760

Pigmentos, 924

Piramidal cuadrada Término utilizado para describir la geometría molecular de una

Tabla internacional de masas atómicas (IUPAC 2009)

Basados en la masa atómica relativa del $^{12}C = 12$.

Los siguientes valores se aplican a los elementos que existen en materiales de origen terrestre y a ciertos elementos artificiales. Los valores entre paréntesis son el número de masa del isótopo de vida media más larga.

Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica	Nombre	Símbolo	Número atómico	Masa atómica
Actinio[d,e]	Ac	89	(227)	Francio	Fr	87	(223)	Plutonio[d,e]	Pu	94	(244)
Aluminio[a]	Al	13	26.981539	Gadolinio[g]	Gd	64	157.25	Polonio[d,e]	Po	84	(209)
Americio[d,e]	Am	95	(243)	Galio	Ga	31	69.723	Potasio	K	19	39.0983
Antimonio	Sb	51	121.760	Germanio	Ge	32	72.64	(Kalium)			
(Stibium)				Hafnio	Hf	72	178.49	Praseodimio[a]	Pr	59	140.90765
Argón[b,g]	Ar	18	39.948	Helio[g]	He	2	4.002602	Promecio[d,e]	Pm	61	(145)
Arsénico[a]	As	33	74.92159	Hidrógeno[b,c,g]	H	1	1.00794	Protactinio[f]	Pa	91	231.03588
Astato[d,e]	At	85	(210)	Hierro	Fe	26	55.845	Radio[d,e,g]	Ra	88	(226)
Azufre	S	16	32.066	Holmio[a,b]	Ho	67	164.93032	Radón[d,e]	Rn	86	(222)
Bario	Ba	56	137.327	Indio	In	49	114.818	Renio	Re	75	186.207
Berilio[a]	Be	4	9.012182	Iridio	Ir	77	192.217	Rodio[a]	Rh	45	102.90550
Berkelio[d,e]	Bk	97	(247)	Iterbio[g]	Yb	70	173.04	Rubidio[g]	Rb	37	85.4678
Bismuto[a]	Bi	83	208.98037	Itrio[a]	Y	39	88.90585	Rutenio[g]	Ru	44	101.07
Boro[b,c,g]	B	5	10.811	Kriptón[c, g]	Kr	36	83.798	Samario[g]	Sm	62	150.36
Bromo	Br	35	79.904	Lantano[g]	La	57	138.9055	Selenio	Se	34	78.96
Cadmio	Cd	48	112.411	Laurencio[d,e]	Lr	103	(262)	Silicio[b]	Si	14	28.0855
Calcio[g]	Ca	20	40.078	Litio[b,c,g]	Li	3	6.941	Sodio	Na	11	22.989769
Californio[d,e]	Cf	98	(251)	Lutecio[g]	Lu	71	174.967	(Natrium)[a]			
Carbono	C	6	12.0107	Magnesio	Mg	12	24.3050	Talio	Tl	81	204.3833
Cerio[b,g]	Ce	58	140.116	Manganeso[a]	Mn	25	54.93805	Tantalio	Ta	73	180.9479
Cesio[a]	Cs	55	132.90545	Mendelevio[d,e]	Md	101	(258)	Tecnecio[d,e]	Tc	43	(98)
Cloro	Cl	17	35.453	Mercurio	Hg	80	200.59	Telurio[g]	Te	52	127.60
Cobalto[a]	Co	27	58.93320	Molibdeno	Mo	42	95.94	Terbio[a]	Tb	65	158.92535
Cobre	Cu	29	63.546	Neodimio[g]	Nd	60	144.24	Titanio	Ti	22	47.867
Cromo	Cr	24	51.9961	Neón[c,g]	Ne	10	20.1797	Torio[b,f,g]	Th	90	232.0381
Curio[b]	Cm	96	(247)	Neptunio[d,e]	Np	93	(237)	Tulio[a,b]	Tm	69	168.93421
Disprosio[e,g]	Dy	66	162.50	Niobio[a]	Nb	41	92.90638	Ununcuadio[d, e]	Uuq	114	(289)
Einstenio[d,e]	Es	99	(252)	Níquel	Ni	28	58.6934	Ununhexio[e]	Uuh	116	(292)
Erbio[g]	Er	68	167.259	Nitrógeno[b,g]	N	7	14.0067	Ununpentio[d,e]	Uup	115	(288)
Escandio[a]	Sc	21	44.955912	Nobelio[d,e]	No	102	(259)	Ununseptio[d]	Uns	107	(262)
Estaño[g]	Sn	50	118.710	Oro[a]	Au	79	196.96657	Uranio[c,f,g]	U	92	238.0289
Estroncio[b,g]	Sr	38	87.62	Osmio[g]	Os	76	190.23	Vanadio	V	23	50.9415
Europio[g]	Eu	63	151.964	Oxígeno[b,g]	O	8	15.9994	Wolframio	W	74	183.84
Fermio[d,e]	Fm	100	(257)	Paladio[g]	Pd	46	106.42	Xenón[a,c, g]	Xe	54	131.293
Flúor[a]	F	9	18.9984032	Plata[g]	Ag	47	107.8682	Yodo[a]	I	53	126.90447
				Platino	Pt	78	195.078	Zinc	Zn	30	65.409
Fósforo[a]	P	15	30.973762	Plomo[b,g]	Pb	82	207.2	Zirconio[g]	Zr	40	91.224

[a] Elemento con un solo núclido estable.

[b] Elemento para el que la variación conocida de su abundancia isotópica en las muestras terrestres limita la precisión de la masa atómica dada.

[c] Elemento para el que se advierte de la posibilidad de grandes variaciones en la masa atómica debido a la separación artificial inadvertida o no revelada en los materiales disponibles comercialmente.

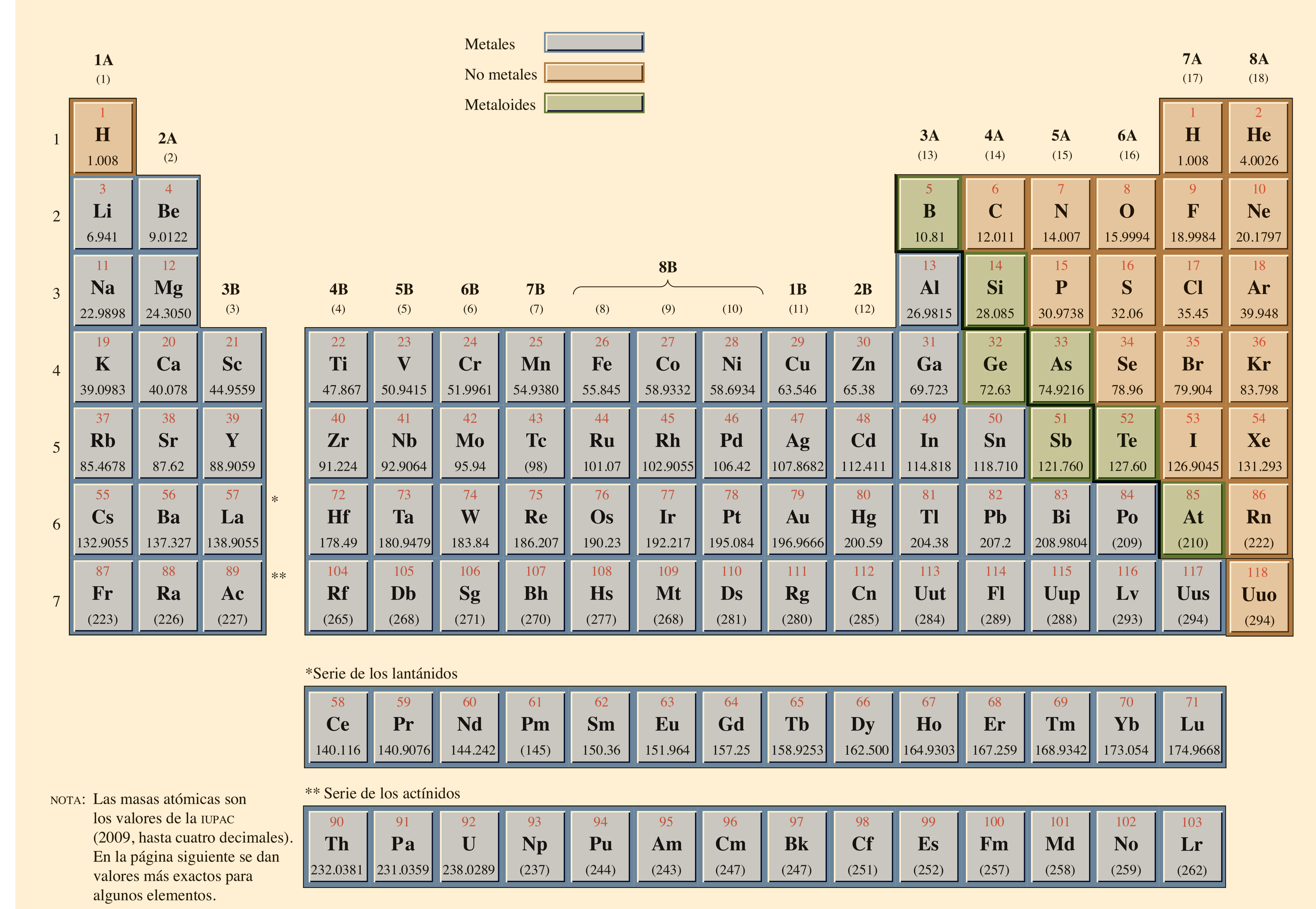
[d] Elemento que no tiene núclidos estables.

[e] Elemento radiactivo que carece de una composición isotópica terrestre característica.

[f] Un elemento, sin núclido(s) estable(s), que exhibe un margen de composiciones terrestres características de radionúclido(s) de vida larga tal que puede darse una masa atómica significativa.

[g] En algunos especímenes geológicos, este elemento posee una composición isotópica anómala, correspondiendo a una masa atómica bastante diferente de la dada.

Tabla periódica de los elementos



	1A (1)	2A (2)	3B (3)	4B (4)	5B (5)	6B (6)	7B (7)	8B (8)	8B (9)	8B (10)	1B (11)	2B (12)	3A (13)	4A (14)	5A (15)	6A (16)	7A (17)	8A (18)
1	1 **H** 1.008																1 **H** 1.008	2 **He** 4.0026
2	3 **Li** 6.941	4 **Be** 9.0122											5 **B** 10.81	6 **C** 12.011	7 **N** 14.007	8 **O** 15.9994	9 **F** 18.9984	10 **Ne** 20.1797
3	11 **Na** 22.9898	12 **Mg** 24.3050											13 **Al** 26.9815	14 **Si** 28.085	15 **P** 30.9738	16 **S** 32.06	17 **Cl** 35.45	18 **Ar** 39.948
4	19 **K** 39.0983	20 **Ca** 40.078	21 **Sc** 44.9559	22 **Ti** 47.867	23 **V** 50.9415	24 **Cr** 51.9961	25 **Mn** 54.9380	26 **Fe** 55.845	27 **Co** 58.9332	28 **Ni** 58.6934	29 **Cu** 63.546	30 **Zn** 65.38	31 **Ga** 69.723	32 **Ge** 72.63	33 **As** 74.9216	34 **Se** 78.96	35 **Br** 79.904	36 **Kr** 83.798
5	37 **Rb** 85.4678	38 **Sr** 87.62	39 **Y** 88.9059	40 **Zr** 91.224	41 **Nb** 92.9064	42 **Mo** 95.94	43 **Tc** (98)	44 **Ru** 101.07	45 **Rh** 102.9055	46 **Pd** 106.42	47 **Ag** 107.8682	48 **Cd** 112.411	49 **In** 114.818	50 **Sn** 118.710	51 **Sb** 121.760	52 **Te** 127.60	53 **I** 126.9045	54 **Xe** 131.293
6	55 **Cs** 132.9055	56 **Ba** 137.327	57 **La** 138.9055 *	72 **Hf** 178.49	73 **Ta** 180.9479	74 **W** 183.84	75 **Re** 186.207	76 **Os** 190.23	77 **Ir** 192.217	78 **Pt** 195.084	79 **Au** 196.9666	80 **Hg** 200.59	81 **Tl** 204.38	82 **Pb** 207.2	83 **Bi** 208.9804	84 **Po** (209)	85 **At** (210)	86 **Rn** (222)
7	87 **Fr** (223)	88 **Ra** (226)	89 **Ac** (227) **	104 **Rf** (265)	105 **Db** (268)	106 **Sg** (271)	107 **Bh** (270)	108 **Hs** (277)	109 **Mt** (268)	110 **Ds** (281)	111 **Rg** (280)	112 **Cn** (285)	113 **Uut** (284)	114 **Fl** (289)	115 **Uup** (288)	116 **Lv** (293)	117 **Uus** (294)	118 **Uuo** (294)

*Serie de los lantánidos

58 **Ce** 140.116	59 **Pr** 140.9076	60 **Nd** 144.242	61 **Pm** (145)	62 **Sm** 150.36	63 **Eu** 151.964	64 **Gd** 157.25	65 **Tb** 158.9253	66 **Dy** 162.500	67 **Ho** 164.9303	68 **Er** 167.259	69 **Tm** 168.9342	70 **Yb** 173.054	71 **Lu** 174.9668

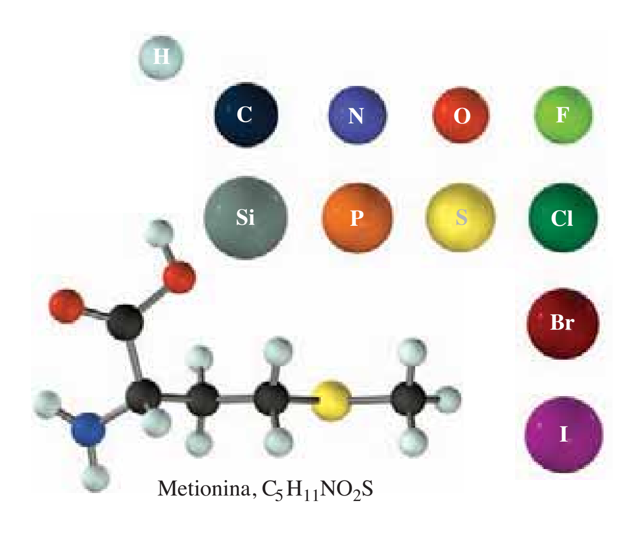
** Serie de los actínidos

90 **Th** 232.0381	91 **Pa** 231.0359	92 **U** 238.0289	93 **Np** (237)	94 **Pu** (244)	95 **Am** (243)	96 **Cm** (247)	97 **Bk** (247)	98 **Cf** (251)	99 **Es** (252)	100 **Fm** (257)	101 **Md** (258)	102 **No** (259)	103 **Lr** (262)

NOTA: Las masas atómicas son los valores de la IUPAC (2009, hasta cuatro decimales). En la página siguiente se dan valores más exactos para algunos elementos.

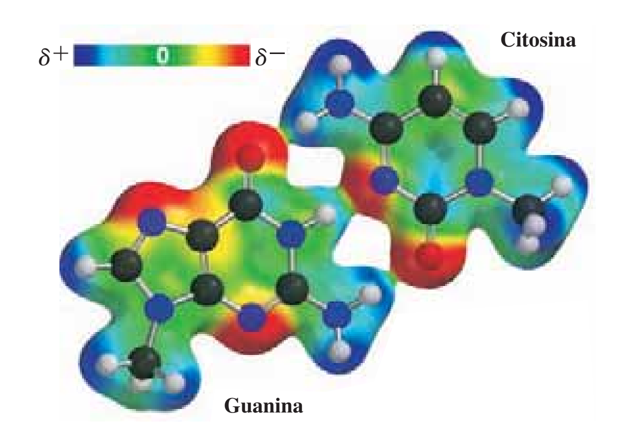
Localización de información usada comúnmente

Color de los elementos en los modelos



Metionina, $C_5H_{11}NO_2S$

Escala de colores para las superficies de potencial electrostático de carga (PEC)



Enlace por puente de hidrógeno entre pares de bases de ADN

Carga más positiva

Carga más negativa

Constantes útiles (*para una lista más completa, véase el apéndice D*)

Unidad de masa atómica	1 uma $= 1.6605 \times 10^{-24}$ g
Número de Avogadro	$N = 6.02214129 \times 10^{23}$ partículas/mol
Carga eléctrica	$e = 1.60217656 \times 10^{-19}$ coulombs
Constante de Faraday	$F = 96\,485$ coulombs/equivalente
	$= 96\,485$ coulombs/mol dee^-
Constante de los gases	$R = 0.08206 \dfrac{\text{L}\cdot\text{atm}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 1.987 \dfrac{\text{cal}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
	$= 8.3145 \dfrac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} = 8.3145 \dfrac{\text{kPa}\cdot\text{dm}^3}{\text{mol}\cdot\text{K}}$
Producto iónico del agua	$K_w = 1.0 \times 10^{-14}$
Pi	$\pi = 3.1416$
Constante de Planck	$h = 6.62606957 \times 10^{-34}$ J · s
	$= 6.62606896 \times 10^{-27}$ erg · s
Velocidad de la luz (en el vacío)	$c = 2.99792458 \times 10^{8}$ m/s

Relaciones útiles (*para una lista más completa, véase el apéndice C*)

Masa y peso

Unidad base SI: kilogramo (kg)

1 kilogramo = 1000 gramos = 2.205 libras

1 gramo = 1000 miligramos

1 libra = 453.59 gramos

1 uma $= 1.6606 \times 10^{-24}$ gramos

1 gramo $= 6.022 \times 10^{23}$ uma

1 tonelada = 2000 libras

Longitud

Unidad base SI: metro (m)

1 pulgada = 2.54 centímetros (exactamente)

1 metro = 100 centímetros = 39.37 pulgada

1 yarda = 0.9144 metros

1 milla = 1.609 kilómetros

1 kilómetro = 1000 metros = 0.6215milla

1 Ångstrom $= 1.0 \times 10^{-10}$ metros $= 1.0 \times 10^{-8}$ centímetros

Volumen

Unidad base SI : metro cúbico (m^3)

1 litro = 0.001 metro cúbico (m^3)

1 litro = 1000 centímetros cúbicos = 1000 mL

1 litro = 1.056 cuartos

1 cuarto = 0.9463 litro

1 mililitro = 0.001 litro = 1 centímetro cúbico (cm^3)

1 pie cúbico = 7.475 galones = 28.316 litros

1 galón = 4 cuartos

Energía

Unidad base SI: joule (J)

1 caloría = 4.184 joules $= 4.129 \times 10^{-2}$ L · atm

1 joule $= 1 \dfrac{\text{kg}\cdot\text{m}^2}{\text{s}^2}$ = 0.23901 calorías

1 joule $= 1 \times 10^{7}$ erg

1 electrón volt $= 1.6022 \times 10^{-19}$ joules

1 electrón volt = 96.485 kJ/mol

1 L · atm = 24.217 calorías = 101.325 joules

Presión

Unidad base SI: pascal (Pa)

1 pascal $= 1 \dfrac{\text{kg}}{\text{m}\cdot\text{s}^2} = 1\ \text{newton/m}^2$

1 atmosfera = 760 torr

= 760 milímetros de mercurio

$= 1.01325 \times 10^{5}$ pascales

= 1.01325 bar

= 14.70 libras por pulgada cuadrada

1 torr = 1 milímetro de mercurio

Temperatura

Unidad base SI: kelvin (K)

0 K = −273.15 °C

? K = °C + 273.15°

? °F = 1.8 (°C) + 32°

? °C $= \dfrac{°\text{F} - 32°}{1.8}$

NOTAS

NOTAS

Química, 10a. edición, es un curso introductorio que preparará a los estudiantes de diferentes disciplinas. En este libro se ofrecen los medios para que comprendan los conceptos fundamentales de la química; la capacidad para resolver problemas se basa en esta comprensión. La intención es brindarles las mejores herramientas para aprender química y, para lograrlo, se incorporan y amplían aspectos que destacan la comprensión de conceptos y se dan lineamientos para abordar de mejor manera su aprendizaje.

La obra cuenta con presentaciones independientes de los fundamentos de química, el objetivo es transmitir a los estudiantes la dinámica y los aspectos cambiantes de la química en el mundo moderno.

El tratamiento de los temas es flexible a fin de que los profesores tengan libertad para seleccionar el orden en que los impartirán; el texto se escribió para que esto sea posible. Al principio de cada sección se dan las bases experimentales de las ideas que se van desarrollando, las cuales son las observaciones y los experimentos realizados sobre los fenómenos más importantes para el desarrollo de conceptos.

ISBN-13: 978-607-519-958-0
ISBN-10: 607-519-958-6